

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität Augsburg

# **Titandioxid als Korrosionsschutz von X5CrNi18-10 Edelstahl und dessen Einsatzmöglichkeit in CFK-Metall Hybridstrukturen**

angefertigt am  
Lehrstuhl für Experimentalphysik IV der Universität Augsburg

vorgelegt von  
Dipl.-Phys. Alexander Hartwig

Augsburg, Dezember 2015

Erster Gutachter :                    Prof. Dr. Helmut Karl  
Zweiter Gutachter :                   Prof. Dr. Armin Reller

Tag der mündlichen Prüfung :   02. Mai 2016



Meinen lieben Eltern  
und meinem lieben Bruder  
für den unerschütterlichen Rückhalt  
in meinem Leben



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Materialien</b>	<b>5</b>
2.1	Eisen und Stahl . . . . .	5
2.1.1	Elementares Eisen . . . . .	6
2.1.2	Eisen-Kohlenstoff Legierungen . . . . .	7
2.1.3	Hochlegierter Stahl . . . . .	9
2.1.3.1	Passivfilm . . . . .	10
2.1.3.2	Verformungsinduzierter Martensit . . . . .	11
2.2	Titandioxid . . . . .	13
2.2.1	Kristallstruktur . . . . .	13
2.2.2	Defekte und elektronische Eigenschaften . . . . .	14
2.2.3	Chemische Beständigkeit . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Korrosion</b>	<b>19</b>
3.1	Allgemein . . . . .	19
3.1.1	Redoxreaktionen . . . . .	19
3.1.2	Potentiale und Elektrochemische Spannungsreihe . . . . .	21
3.1.3	Wasserstoffkorrosion . . . . .	24
3.1.4	Sauerstoffkorrosion . . . . .	25
3.1.5	Passivität . . . . .	26
3.2	Grundlegende Gleichungen . . . . .	27
3.2.1	Nernst Gleichung . . . . .	27
3.2.2	Butler-Volmer Gleichung . . . . .	28
3.2.3	Tafel Gleichung . . . . .	29
3.2.4	Fick'sche Diffusionsgesetze . . . . .	30
3.2.5	Nernst-Planck Gleichung . . . . .	30

3.3	Korrosionsschutz . . . . .	31
3.3.1	Arten von Korrosion . . . . .	31
3.3.2	Aktiver Korrosionsschutz . . . . .	32
3.3.3	Passiver Korrosionsschutz . . . . .	33
3.4	Die Phasengrenze Metall/Elektrolyt . . . . .	33
3.4.1	Elektrolytische Doppelschicht . . . . .	33
3.4.2	Passivierung/Punkt Defekt Modell . . . . .	34
3.4.3	Lochfraß . . . . .	38
3.5	Der Metall/Halbleiter Kontakt . . . . .	39
3.6	Die Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt . . . . .	41
3.6.1	Der Halbleiter unter Beleuchtung . . . . .	43
3.6.2	Photokathodischer Korrosionsschutz . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Herstellungsmethoden</b>	<b>47</b>
4.1	Reaktives RF-Sputtern . . . . .	47
4.2	Sequentielle Ionenimplantation . . . . .	49
<b>5</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>51</b>
5.1	Grundlegender Messaufbau . . . . .	51
5.2	Potentiodynamische Polarisation . . . . .	52
5.3	Null-Ohm Strommessung (ZRA) . . . . .	55
5.3.1	Galvanische Korrosion . . . . .	55
5.3.2	Photostrom . . . . .	55
5.4	Messung des Ruhepotentials . . . . .	55
5.5	Elektrochemische Impedanzspektroskopie . . . . .	56
5.6	Mott-Schottky Analyse . . . . .	58
<b>6</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>61</b>
6.1	Reaktiv gesputtertes Titandioxid . . . . .	61
6.1.1	Präparation und Probenherstellung . . . . .	61
6.1.2	Anodischer Korrosionsschutz . . . . .	63
6.1.2.1	Potentiodynamische Polarisationsmessung . . . . .	63
6.1.2.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie . . . . .	66
6.1.2.3	Mott-Schottky Analyse . . . . .	70
6.1.3	Photokathodischer Korrosionsschutz . . . . .	72
6.1.3.1	Messung von $E_{oc}$ . . . . .	73
6.1.3.2	Messung des Photostroms $I_{photo}$ . . . . .	76

6.1.3.3	Potentiodynamische Polarisationsmessung . . . . .	78
6.1.3.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie . . . . .	81
6.1.3.5	Mott-Schottky Analyse . . . . .	82
6.1.4	Strukturelle Untersuchungen . . . . .	83
6.1.4.1	Oberflächencharakterisierung . . . . .	84
6.1.4.2	Strukturanalyse . . . . .	87
6.1.5	Thermisches Ausheilen . . . . .	97
6.1.6	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	99
6.2	Ionenstrahlsynthetisiertes Titandioxid . . . . .	101
6.2.1	Präparation und Probenherstellung . . . . .	102
6.2.2	Potentiodynamische Polarisationsmessung . . . . .	103
6.2.3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie . . . . .	105
6.2.4	Strukturelle Untersuchungen . . . . .	107
6.2.4.1	Oberflächenrauheit . . . . .	107
6.2.4.2	Struktur und Analyse im Querschnitt . . . . .	109
6.2.4.3	Element-Tiefenverteilung . . . . .	112
6.2.5	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	114
6.3	TiO <sub>2</sub> -beschichteter X5CrNi18-10 Edelstahl in Kontakt mit kohlenstoffa- serverstärktem Kunststoff . . . . .	116
6.3.1	FORCiM <sup>3</sup> A . . . . .	116
6.3.2	Galvanische Korrosion . . . . .	117
6.3.3	Silanisierung . . . . .	122
6.3.4	Verbindungsfestigkeit . . . . .	123
6.3.4.1	X5CrNi18-10 (nicht silanisiert) . . . . .	125
6.3.4.2	X5CrNi18-10 (silanisiert) . . . . .	125
6.3.4.3	TiO <sub>2</sub> /X5CrNi18-10 (nicht silanisiert) . . . . .	126
6.3.4.4	TiO <sub>2</sub> /X5CrNi18-10 (silanisiert) . . . . .	127
6.3.5	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	130
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>133</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>136</b>



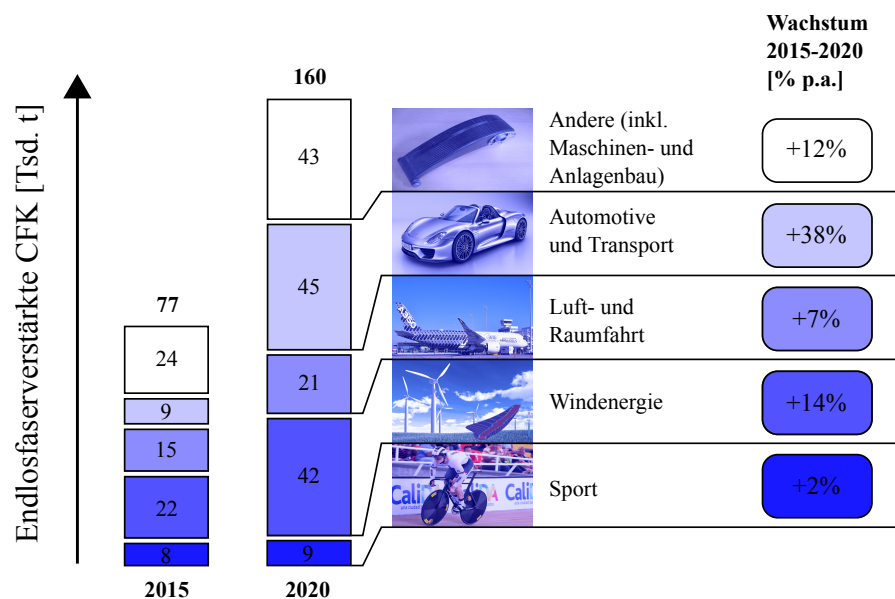
# Kapitel 1

## Einleitung

Schon seit mehreren Jahrtausenden ist die zivilisatorische Entwicklung der Menschheit eng verbunden mit der ökonomischen und technischen Verwendung von Metallen. Beginnend mit dem Gebrauch als Tauschmittel und Schmuck über die Herstellung von Werkzeugen und Waffen bis hin zu großindustriellen und hoch technisierten Anwendungen in den Bereichen Konstruktion, Infrastruktur, Mobilität und Elektronik ist der Bedarf an Metallen stetig gestiegen. Gerade Eisen, Kupfer und Aluminium sowie deren Legierungen sind aus der heutigen, technisch hoch entwickelten Welt des 21. Jahrhunderts nicht wegzudenken und ein weiterhin wachsender Verbrauch dieser Metalle, nicht nur durch die steigenden Bedürfnisse der Industrienationen, sondern auch durch den industriellen Aufbruch der Entwicklungsländer, ist abzusehen [1]. Da jedoch gerade Eisen und Aluminium (und eine Vielzahl weiterer Metalle) einen, aus elektrochemischer Sicht unedlen Charakter besitzen, gewinnt das Thema Korrosion und Korrosionsschutz zunehmend an Brisanz. Die Tatsache, dass der weltwirtschaftliche Schaden, der jedes Jahr durch Korrosion entsteht, mit rund 2 Billionen ( $10^{12}$ ) US\$, also 3-4 % des Bruttoinlandsprodukts der Industrieländer beziffert wird [2, 3], verdeutlicht die Notwendigkeit, die durch Korrosion beschränkte Lebensdauer von Metallkonstrukten durch entsprechenden Korrosionsschutz zu erhöhen.

Durch die Entwicklung neuer Funktionsmaterialien wie z.B. Faserverbundwerkstoffe wurde mit dem Leichtbau ein weites Feld eröffnet, das in verschiedenen Segmenten wie Luft- und Raumfahrt, Automotive und dem Maschinen- und Anlagenbau ein hohes Potential an Energiekostensenkung und Effizienzsteigerung durch Gewichtsreduktion verspricht. Weitere positive mechanische Eigenschaften wie die hohe spezifische Festigkeit und Steifigkeit unterstreichen insbesondere den innovativen Charakter von kohlenstofffaserverstärkten Kunststoffen (CFK). Die Prognose für den industriellen Einsatz solcher Materialien zeigt

einen stark wachsenden Trend [4, 5] (Abb. 1.1). Im Falle von CFK zeigte sich jedoch, dass eine reine Substitution von Metallen durch CFK nicht möglich ist. Vielmehr liegt der aktuelle technische Fokus auf der Kombination von Metall und CFK durch Hybridbauweisen, um somit gezielt die unterschiedlichen Eigenschaften beider Materialien für die lokale Beanspruchung eines Bauteils zu nutzen und eine hohe Funktionalität zu erreichen [6–10]. Mit dem Verbinden von CFK und Metall geht jedoch die Problematik einher, dass aufgrund der unterschiedlichen elektrochemischen Potentiale galvanische Elemente gebildet werden können, die zu einer sehr starken Korrosion des Metallfügepartners führen würden. Somit wachsen mit dem vermehrten Einsatz von Hybridstrukturen die Herausforderungen, einen effektiven Korrosionsschutz für diese zu gestalten.



**Abb. 1.1:** Nach [5] prognostizierter Wachstumstrend der Nachfrage endlosfaserverstärkter CFK in verschiedenen industriellen Branchen bis zum Jahr 2020. In Bereichen wie Automotive und Windenergie, aber auch für den Maschinen- und Anlagenbau ist eine hohe jährliche Wachstumsrate zu erwarten.

Bildquellen: FORCiM<sup>3</sup>A, CCeV/Porsche, Flughafen München GmbH, CCeV/ESI, CCeV/FES.

Innerhalb der Korrosionsforschung gewinnt das Material Titandioxid in Form einer anti-korrosiv wirksamen Beschichtung an zunehmendem Interesse. Titandioxid zeichnet sich durch seine Härte, Stabilität und vor allem seine hohe chemische Beständigkeit aus. Dadurch scheint es als stabile anodische Schutzschicht für Metalle geeignet. Zudem eröffnet der n-halbleitende Charakter von Titandioxid mit einer Bandlücke im nahen UV-Bereich die Möglichkeit, einen denkbaren photokathodischen Korrosionsschutz mit Sonnenlicht zu



---

gewährleisten, für den Fall, dass die  $\text{TiO}_2$ -Schutzschicht beschädigt ist.

Im Rahmen dieser Arbeit soll zum einen die generelle Eignung von Titandioxid als Korrosionsschutz für X5CrNi18-10 Edelstahl<sup>1</sup> in chloridhaltigen Medien untersucht werden, zum anderen die konkrete Anwendbarkeit der Oberflächenvergütung für CFK-Metall Hybridstrukturen überprüft werden. Für diese spezielle Anwendung wurden neben Korrosionsuntersuchungen bzgl. der galvanischen Korrosion zwischen CFK und X5CrNi18-10 auch Untersuchungen zur Verbindungsfestigkeit solcher (beschichteter) Hybridstrukturen durchgeführt und mögliche Verfahren zur Steigerung der Festigkeit getestet. Die Oberflächenbehandlung von X5CrNi18-10 mit  $\text{TiO}_2$  wurde mittels zweier Verfahren realisiert und diese getrennt voneinander untersucht. Auf der einen Seite wurden durch reaktives RF-Sputtern sehr dünne  $\text{TiO}_2$ -Schichten (9-350 nm) auf den Stahl aufgetragen, auf der anderen Seite wurde mittels sequentieller Ionenimplantation von Titan und Sauerstoff im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 Titandioxid oberflächennah in den Stahl implantiert.

Die Arbeit ist im Folgendem so aufgebaut, dass nach der Beschreibung der verwendeten Materialien X5CrNi18-10 und  $\text{TiO}_2$  die Theorie zur Korrosion im Allgemeinen dargestellt wird, wobei im Besonderen auf die für diese Arbeit relevanten Reaktionsmechanismen an den Phasengrenzen Metall/Elektrolyt, Halbleiter/Elektrolyt und Metall/Halbleiter eingegangen wird. Im Anschluss daran folgt die Vorstellung und Beschreibung der im Rahmen der Arbeit verwendeten Herstellungsmethoden und elektrochemischen Messmethoden. Den Hauptteil bildet das Kapitel zu den Ergebnissen, das an sich in drei Teile untergliedert ist. Im ersten Abschnitt werden die Ergebnisse zu den gesputterten  $\text{TiO}_2$  Schichten vorgestellt und erörtert, im zweiten die Ionenimplantation von Titandioxid behandelt. Der dritte Abschnitt beinhaltet die Untersuchungen, die für den speziellen Anwendungsfall einer CFK-Metall Verbindung entstanden sind. Abschließend folgt eine Zusammenfassung der wichtigsten Resultate und Erkenntnisse zusammen mit einem Ausblick für weitere wissenschaftliche Untersuchungen.

---

<sup>1</sup>Die Wahl dieses Stahls basiert zum einen auf Vorgaben des Projektes FORCiM<sup>3</sup>A (Forschungsverbund CFK/Metall-Mischbauweisen im Maschinen- und Anlagenbau), innerhalb dessen ein Teil dieser Arbeit entstanden ist, zum anderen stellt X5CrNi18-10 den industriellen Standard dar.



## Kapitel 2

# Materialien

### 2.1 Eisen und Stahl

Zurecht lässt sich behaupten, dass kein Element die Menschheit in all ihrem Streben nach Entwicklung, Zivilisation und Technologie bislang so wesentlich beeinflusst hat, wie das Eisen. Mit dem Übergang von der Bronzezeit in die Eisenzeit gegen Ende des zweiten Jahrtausends v. Chr. vollzieht sich in Europa und dem Mittelmeerraum ein kultureller Wechsel, der maßgeblich durch die zunehmende Verwendung von Eisen zur Herstellung von Werkzeugen und Waffen geprägt ist. Bevor jedoch die Überlegenheit des Eisens gegenüber Kupfer in Hinblick auf Härte, Formbarkeit und Schweißbarkeit und der damit einhergehenden besseren Eignung für handwerkliche, landwirtschaftliche und kriegerische Anstrengungen erkannt wurde, sah man den grundlegenden Vorteil zunächst in der weiten Verbreitung und großen Verfügbarkeit von Eisenerz [11]. Eisen kommt in der Natur zwar äußerst selten gediegen vor, ist jedoch in Form von (meist oxidischen) Verbindungen mit einem Massenanteil von rund 5% nach Aluminium das am zweit häufigst vorkommende Metall in der Erdkruste [12]. Der Übergang vom Kupfer zum Eisen vollzog sich jedoch träge, da die Eigenschaften des neuen Materials angepasste Verarbeitungsmethoden erforderten, deren Erlernen und Verbreitung dauerte. Konnte Kupfer noch geschmolzen und legiert mit z.B. Zinn als Bronze gegossen werden, so musste Eisen mangels geeigneter Öfen, welche die Schmelztemperatur hätten aufbringen können, geschmiedet werden [13]. Dennoch entwickelten sich die Verfahren und das Wissen um dieses Material stetig weiter. Das Schmieden wurde alsbald zu einer wohlbehüteten Kunst, deren Tragweite sich dadurch veranschaulichen lässt, dass bereits in der Antike in der römischen Provinz Noricum, im heutigen Österreich, Stahl von äußerst hoher Qualität hergestellt werden konnte [14], der -als *ferrum noricum* bekannt- von den Römern so geschätzt wurde, dass diese

Provinz im römischen Reich einen Sonderstatus einnehmen sollte, da aus ihr ein Großteil der Waffenlieferungen für die Legionen kam. In Antike und Mittelalter entwickelte sich auch das Verhütten von Eisen durch Entwicklung von Rennöfen, die eine Temperatur von bis zu 1300°C erreichen konnten, stetig weiter. Dadurch war es möglich Gusseisen, welches aufgrund des erhöhten Kohlenstoffgehalts ( $>2,06\%$ ) einen weit niedrigeren Schmelzpunkt als Eisen oder Stahl hat [15], zu schmelzen. Als Folge dessen bestimmte in der Neuzeit das Gusseisen mehr als der Stahl diese Epoche. Durch die Entwicklung von Hochöfen und Verfahren wie das *Frischen* [16], welche es erlaubten, den Kohlenstoffgehalt im Eisen und damit die Eigenschaften des Werkstoffes kontrolliert zu verändern, konnten ab dem 19. Jhd. Eisen und Eisenlegierungen in so hoher Quantität und Qualität hergestellt werden, dass sich der Anwendungsbereich dieser Werkstoffe mehr und mehr ausdehnte. Von der Eisenbahn über die Errichtung des Eiffelturms bis hin zu Automobilindustrie, Schiff- und Flugzeugbau sowie modernen Wolkenkratzern erhielten Eisen und Eisenlegierungen Einzug in Bereiche wie Infrastruktur, Konstruktion und Architektur und wurden so zur Grundlage einer großindustriellen Entwicklung, wie sie im 19. und 20. Jhd. stattfand. Mit einer weltweiten Produktion von rund 1500 Mio. t Rohstahl im Jahr 2014 [17], ist Stahl auch im 21. Jhd. der meist verwendete Konstruktionswerkstoff [18].

### 2.1.1 Elementares Eisen

Die wichtigste Eigenschaft von Eisen, gerade für das Verständnis des Legierens und der damit einhergehenden Modifikation der physikalischen und chemischen Eigenschaften, ist die sog. *Polymorphie*. Das bedeutet, dass sich die kristalline Struktur von Eisen in Abhängigkeit der Temperatur ändert. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen drei kristallinen Phasen:  $\alpha$ -Eisen mit einer kubisch raumzentrierten (krz) Einheitszelle,  $\gamma$ -Eisen mit einer kubisch flächenzentrierten (kfz) Struktur und  $\delta$ -Eisen, welches ebenfalls in einer kubisch raumzentrierten Struktur kristallisiert, jedoch mit dem Unterschied, dass die Gitterkonstante etwas größer ist als beim  $\alpha$ -Eisen [15]. Das  $\alpha$ -Eisen selbst kann abhängig von seiner magnetischen Eigenschaft weiter abgestuft werden, so dass ab 769°C (Curietemperatur), wenn das Eisen beginnt vom ferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand überzugehen, von  $\beta$ -Eisen gesprochen werden kann. Die verschiedenen Gittertypen und die dazugehörigen Umwandlungstemperaturen sind in Abb. 2.1 gezeigt. Erwähnenswert ist, dass es noch eine vierte Phase von Eisen gibt ( $\epsilon$ -Eisen), die jedoch nur entsteht wenn ein extrem hoher Druck von mehr als 11 GPa auf  $\alpha$ -Eisen bzw.  $\gamma$ -Eisen ausgeübt wird, wodurch das ursprüngliche krz- bzw. kfz-Gitter in ein hexagonal dichtest gepacktes (hdp) Gitter übergeht [19].

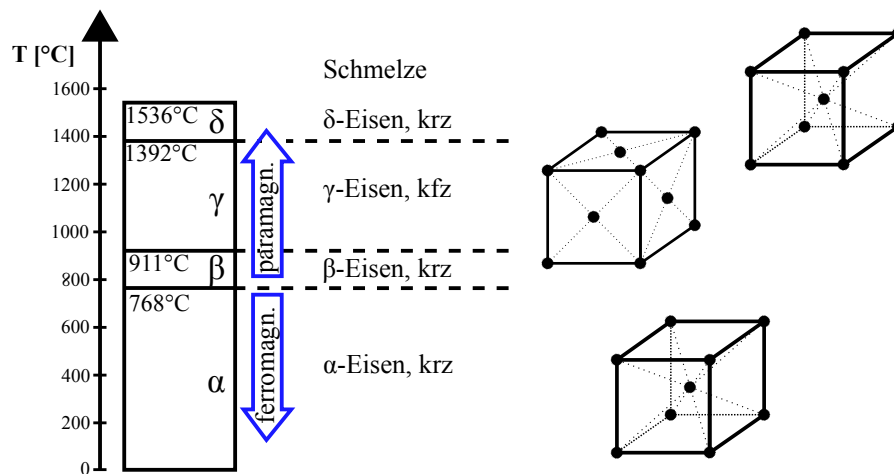


Abb. 2.1: Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Phasen von reinem Eisen nach [15].

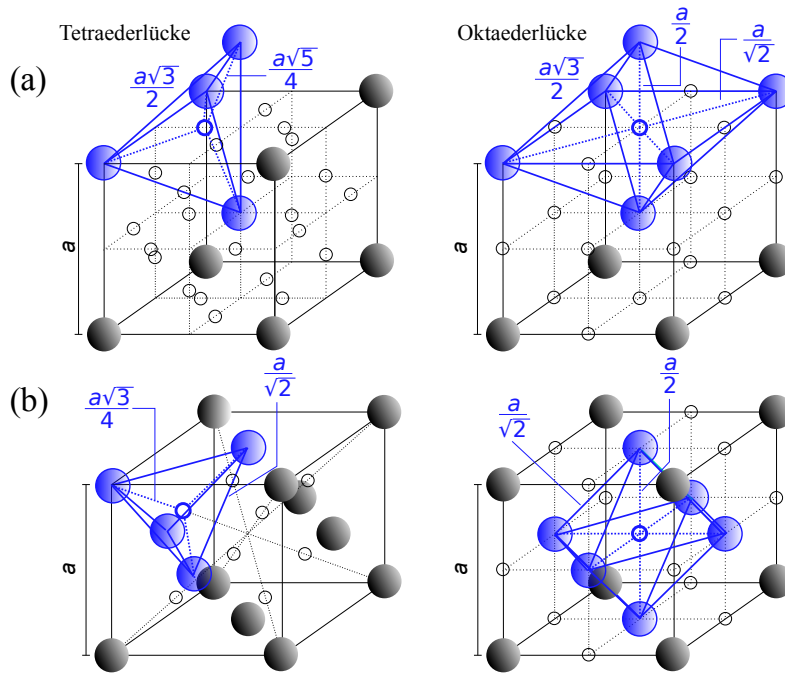
### 2.1.2 Eisen-Kohlenstoff Legierungen

Da Eisen durch die früher Verhüttung mittels Holzkohle immer mit Kohlenstoff verunreinigt war, entdeckte man recht bald, dass die Konzentration des enthaltenen Kohlenstoffs maßgeblich die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes bestimmt. Nach [15] bewirkt bereits ein Kohlenstoffgehalt von 0,1 % eine Steigerung der Zugfestigkeit um rund 90 MPa gegenüber reinem Eisen. Generell lässt sich allein durch den Kohlenstoffgehalt kombiniert mit verschiedenen Glüh-, Anlass- und Abschreckverfahren die Härte und Zugfestigkeit einer Eisen-Kohlenstoff Legierung zwischen 60-800 HV bzw. 200-2300 MPa einstellen [20]. Bei der Art und Weise wie Kohlenstoff in einer Legierung vorliegt, unterscheidet man grundsätzlich zwischen drei Arten:

- Interstitiell in der Gitterstruktur von Eisen eingebundener Kohlenstoff ► Mischkristall.
- Chemische Verbindung mit Eisen ► z.B.  $\text{Fe}_3\text{C}$ .
- Als eigene stabile Phase ► z.B. Graphit.

Die Besetzung von Zwischengitterplätzen, die zur Bildung eines Mischkristalls führt, wird von der Größe der zur Verfügung stehenden Plätze und somit vom Gittertyp bestimmt. Das krz-Gitter und das kfz-Gitter weist mit der Tetraeder- und Oktaederlücke zwei Typen von Zwischengitterplätzen auf. Obwohl die Tetraederlücke im krz-Gitter größer ist als die Oktaederlücke ( $d_{\text{TKrz}} = 0,065 \text{ nm}$ ,  $d_{\text{OKrz}} = 0,038 \text{ nm}$ ), findet die interstitielle Einlagerung von Kohlenstoff vorzugsweise in die Oktaederlücke statt. Erklärt werden

kann dies dadurch, dass die Einlagerung von Kohlenstoff -bedingt durch seinen Atomdurchmesser  $d_C = 0,155 \text{ nm}$ - zwangsläufig zu einer Verzerrung des Kristallgitters führt. Da bei einer Besetzung der Oktaederlücke jedoch nur zwei Atome im nächsten Abstand ( $a/2$ ), bei der Tetraederlücke vier Atome im nächsten Abstand ( $a\sqrt{5}/4 = 0,56 \cdot a$ ) verschoben werden müssen, ist die gesamte Gitterverzerrung im Falle einer Besetzung der Oktaederlücken geringer [15]. Im kfz-Kristallgitter ist die Oktaederlücke zudem größer als die Tetraederlücke ( $d_{\text{Okfz}} = 0,103 \text{ nm}$ ,  $d_{\text{Tkfz}} = 0,058 \text{ nm}$ ), so dass es auch hier zu einer hauptsächlich Besetzung der Oktaederlücke kommt. Die um mehr als das Doppelte größere Oktaederlücke führt im kfz-Gitter zu einer deutlichen Erhöhung der Kohlenstofflöslichkeit. Während in der krz-Struktur bei  $723^\circ\text{C}$  max.  $0,02\%$  (bei  $20^\circ\text{C}$  weniger als  $0,00001\%$ ) Kohlenstoff gelöst werden kann, beträgt die maximale Kohlenstofflöslichkeit in der kfz-Struktur  $0,8\%$  bei  $723^\circ\text{C}$  und  $2,06\%$  bei  $1147^\circ\text{C}$ . Die Lage der Oktaeder- und Tetraederlücke im jeweiligen Kristallsystem ist in Abb. 2.2 gezeigt.



**Abb. 2.2:** Tetraederlücke und Oktaederlücke im (a) kubisch raumzentrierten Gitter und (b) kubisch flächenzentrierten Gitter nach [15].

Wichtige Typen von Mischkristallen sind der Ferrit (C gelöst in  $\alpha$ - oder  $\delta$ -Eisen) und der Austenit (C gelöst in  $\gamma$ -Eisen). Das bereits erwähnte Eisencarbid  $\text{Fe}_3\text{C}$  wird als Zementit bezeichnet, ein Phasengemisch aus Zementit und Ferrit als Perlit. Eine von Kohlenstoffkonzentration und Temperatur dargestellte Abhängigkeit der verschiedenen Phasen eines

Gefüges findet sich im Eisen-Kohlenstoff Diagramm [15, 20]. Über die für das Härten von Stahl wichtige thermisch bedingte Martensitumwandlung soll, da sie für diese Arbeit keine Relevanz besitzt, nur soviel gesagt werden, dass sie auf der raschen Abkühlung eines Werkstücks in der Austenitphase, in der viel Kohlenstoff gelöst ist, basiert, wodurch ein Umklappen des Gitters von der kfz- in die krz-Struktur schneller stattfindet als der Kohlenstoff aus der Oktaederlücke entweichen kann. Dadurch kommt es zu einer starken Verzerrung des krz-Gitters, in dem nun zwangsläufig mehr Kohlenstoff gelöst ist als es ohne Verzerrung sein könnte. Diese stark verspannte Phase wird im Gefüge Martensit genannt und ist der Grund für die gesteigerte Härte des Werkstoffes [19, 20]. Ein auch in Hinblick auf Korrosion wichtiger Punkt ist jedoch, dass sich eine Martensitumwandlung auch durch mechanische Beanspruchung aus einem austenitischen Stahl vollziehen kann. Dies wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

### 2.1.3 Hochlegierter Stahl

Zusätzlich zum Kohlenstoff werden häufig andere Elemente -meist Metalle- zulegiert, um die mechanischen Eigenschaften und chemische Beständigkeit weiter zu modifizieren, um den Stahl so an seinen Einsatzbereich anzupassen. Typische Legierungselemente sind V, Cr, Ni, Mn, Mo, Ti, Nb, Co, Si, S, W. Während kleine Elemente -wie bereits beschrieben- interstitiell in die Kristallstruktur eingebunden werden, ersetzen größere Elemente Eisenatome auf ihren Gitterplätzen und bilden somit Substitutionsmischkristalle. Die Löslichkeit ist hierbei bestimmt durch das Verhältnis der Atomradien von Legierungselement und Eisen. Je weniger dieses Verhältnis vom Wert 1 abweicht, desto höher ist die Löslichkeit. Außerdem gilt, dass sich Metalle mit krz-Struktur besser in  $\alpha$ -Eisen und solche mit kfz-Struktur besser in  $\gamma$ -Eisen lösen [21]. Die Löslichkeit verschiedener Elemente in  $\alpha$ -Eisen und  $\gamma$ -Eisen findet sich in Tab. 2.1.

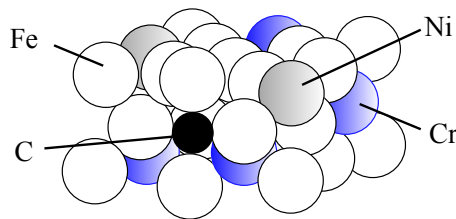
Durch Legieren mit sog. Austenitbildnern wie Nickel, Mangan oder Kobalt ist es z.B. möglich, die Austenitphase, die ja für  $T < 911^\circ\text{C}$  nicht existiert, auch bei Raumtemperatur zu erhalten, wodurch Stahl mit austenitischem Gefüge, also austenitischer Stahl hergestellt werden kann. Mit diesem Wissen und durch das zusätzliche Legieren mit Chrom gelang es der deutschen Firma Krupp 1912, einen austenitischen Stahl mit hoher Korrosionsbeständigkeit zum Patent anzumelden, der sich in etwas modifizierter Form über die Jahre zum absoluten Standard-Edelstahl entwickelt hat und nunmehr unter X5CrNi18-10, 1.4301, Rostfreier Stahl oder V2A (historisch: *Versuchsschmelze 2 Austenit*) bekannt ist. Dieser Stahl ist die Grundlage für die in vorliegender Arbeit gemachten Experimente, seine typische Zusammensetzung ist in Tab. 2.2 aufgelistet. Das atomare

Kurz- bez.	Gitter- aufbau	Atomdurch- messer [nm]	max. Löslichkeit <sup>1</sup>		Misch- kristall <sup>2</sup>
			$\alpha$ -Eisen [%]	$\gamma$ -Eisen [%]	
Ni	kfz	0,250	6	100	S
Cr	krz	0,258	100	12,5	S
Mn	kfz	0,274	3,5	100	S
Ti	hdp	0,294	8	0,7	S
Si	diamant	0,234	11	1,7	S
C	graphit	0,154	0,03	2,1	I

<sup>1</sup> bei erhöhter Temperatur<sup>2</sup> S Substitution., I Interstition**Tab. 2.1:** Löslichkeit ausgewählter Legierungselemente in  $\alpha$ -Eisen und  $\gamma$ -Eisen nach [21].

Modell dieses Eisenmischkristalls ist in Abb. 2.3 gezeigt.

Legierungselement	C	Si	Mn	P	Cr	Ni	N
max. Gew.-%	0,07	1,0	2,0	0,045	17,0-19,5	8,0-10,5	0,11

**Tab. 2.2:** Übersicht der Legierungselemente und ihrer Obergrenzen in X5CrNi18-10 Edelstahl [22].**Abb. 2.3:** Eisenmischkristall am Beispiel von V2A: Cr und Ni Atome werden substituiert, C Atome interstitiell eingebunden, wodurch das kfz-Gitter verzerrt wird [21].

### 2.1.3.1 Passivfilm

Die erhöhte Korrosionsbeständigkeit von V2A-Stahl resultiert aus einem, durch das Vorhandensein von Chrom stabilisierten Schutzfilm, der in seiner Wirkung als Ionen-Barriere einen Massenfluss vom Stahl zum umgebenden Medium derart reduziert, dass -solange das umgebende Medium nicht zu aggressiv ist- von einem nicht-rostendem Verhalten gesprochen werden kann. Der an Luft gebildete Film ist 1,5-2 nm dick und besteht hauptsächlich aus Oxiden, Hydroxiden und Oxyhydroxiden [23–27]. Chrom und Eisen kommen hauptsächlich in der dritten Oxidationsstufe vor, d.h.  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  und als Oxid so-



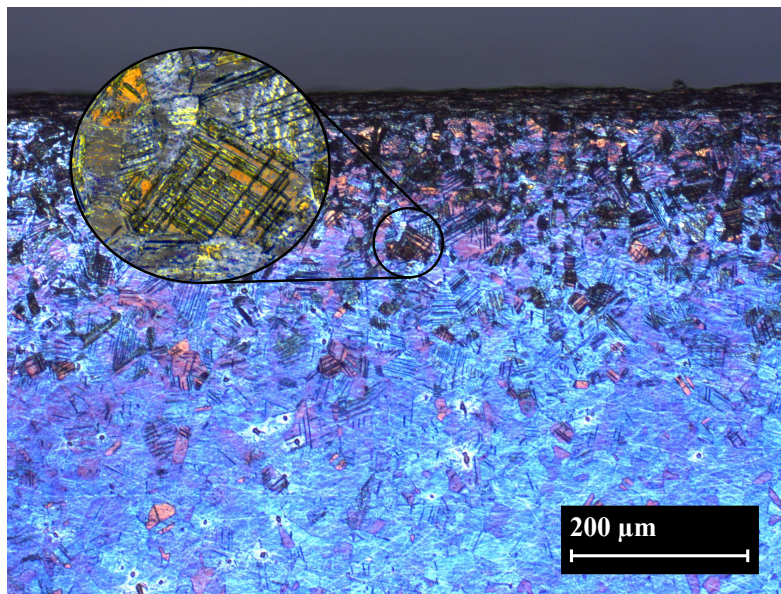
mit als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Generell lässt sich der Film in zwei Bereiche aufteilen, von denen der innere hauptsächlich aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aufgebaut ist und der äußere zusätzlich aus  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$ -oxiden und -hydroxiden besteht.

### 2.1.3.2 Verformungsinduzierter Martensit

Das Gefüge von V2A-Stahl ist bei Raumtemperatur metastabil austenitisch. Daher kann durch Abkühlen auf tiefe Temperaturen oder durch Verformung bei Raumtemperatur die austenitische Phase teilweise in eine martensitische Struktur umgewandelt werden [28]. Der Martensit kann entweder eine krz-Struktur annehmen, so dass er als  $\alpha'$ -Martensit (zur Unterscheidung vom ebenfalls kubisch raumzentrierten aber thermisch umgewandelten  $\alpha$ -Martensit in kohlenstoffreichen Stählen) bezeichnet wird, oder eine hdp-Struktur ( $\epsilon$ -Martensit). Die lokal veränderten mechanischen Eigenschaften (Festigkeit, Härte, etc.) von kaltverformten V2A-Stahl [29, 30] resultieren nach [31] hauptsächlich aus der Umwandlung des Austenits in ferromagnetischen  $\alpha'$ -Martensit. Neben der Beeinflussung von mechanischen Eigenschaften zeigt die verformungsinduzierte Martensitbildung bei austenitischen Edelstählen auch Auswirkung auf deren Korrosionsverhalten. So konnte gezeigt werden, dass in saurem Milieu die Kaltverformung von V2A-Stahl eine Erhöhung der Korrosionsstromdichte im aktiven Bereich und eine Verschlechterung der Passivierung zur Folge hat; ebenfalls konnte eine erhöhte Passivstromdichte sowie ein vermehrtes und in seinem Ausmaß gesteigertes Auftreten von Lochfraß in Chlorid-haltigen Medien nachgewiesen werden [28, 32–35]. Die verschlechterte Korrosionsbeständigkeit von V2A-Stahl durch einen gesteigerten Martensitanteil kann nach [35] folgendermaßen begründet werden:

- Das Korrosionspotential von Martensit ist negativer als das des Austenits.
  - Selektive Korrosion von Martensit.
- Die Umwandlung von Austenit in  $\alpha'$ -Martensit begünstigt -bedingt durch eine Volumenvergrößerung von 2-5 % [31]- die Bildung von Wölbungen und Defekten.
  - Zunahme der elektrochemischen Aktivität durch z.B. gesteigerte Adsorption von Chlorid-Ionen an martensitischen Bereichen.
- Die Passivschicht der martensitischen Phase besteht nicht aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sondern aus  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{CrOH}_3$ ,  $\text{FeOH}_3$  und  $\text{FeOOH}$  Adsorbaten.
  - instabiler Schutzfilm.

Auch an den in dieser Arbeit verwendeten V2A-Substraten konnte eine, durch verschiedene mechanische Beanspruchungen während der Probenpräparation (Schneiden, Schleifen, Polieren) induzierte, Martensitbildung zumindest an den Rändern der Substrate nachgewiesen werden (Abb. 2.4). Auch wenn für die meisten Messungen nur die Probenmitte genutzt wurde, so ist nicht auszuschließen, dass auch hier Martensit vorhanden sein könnte. Vorausgesetzt die Umwandlung, bedingt durch Schleifen und Polieren, hätte dort ausschließlich in Oberflächennähe stattgefunden, so wäre der Martensit im Ätzbild nicht nachweisbar, da ja durch die Ätzung Material von einigen  $\mu\text{m}$  abgetragen wird.



**Abb. 2.4:** Farbätzung eines V2A-Substrates (Ätzmittel: Bloech und Wedl II). Gut erkennbar ist der durch mechanische Beanspruchung gebildete  $\alpha'$ -Martensit am Rand der Probe (schwarze Nadeln).

Da die verformungsinduzierte Martensitbildung ein reversibler Prozess ist, wäre es zwar möglich, durch eine gezielte Wärmebehandlung den Martensit wieder vollständig in Austenit umzuwandeln [36, 37], da hierfür jedoch ein für den V2A-Stahl kritischer Temperaturbereich eingestellt werden müsste, in dem es zur Bildung von sich auf das Korrosionsverhalten negativ auswirkenden Chromcarbiden kommen kann [38], müsste danach eine weitere Wärmebehandlung, nämlich ein Lösungsglühen bei  $1100^\circ\text{C}$  folgen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zwar auf verschiedene Arten versucht, die V2A-Substrate durch Lösungsglühen in einen definierten Martensit-freien Zustand zu bringen, jedoch stellte sich die praktische Umsetzbarkeit hinsichtlich der großen in dieser Arbeit verwendeten Probenzahl als nicht realisierbar dar. Somit wurde gänzlich auf Wärmebehandlungen der

V2A-Substrate verzichtet.

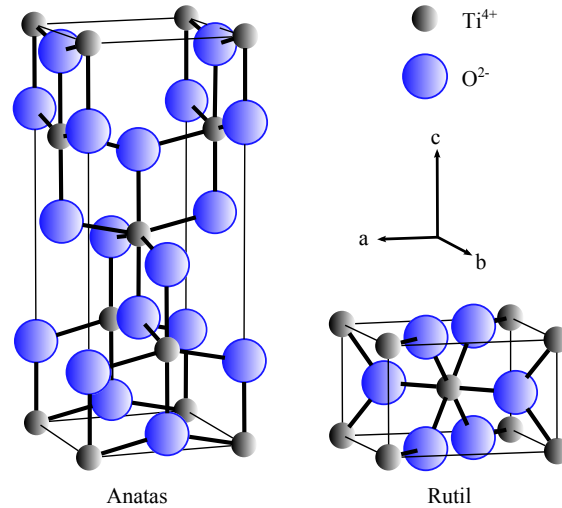
## 2.2 Titandioxid

Spätestens seit der von Fujishima und Honda im Jahr 1972 gemachten Entdeckung der Photolyse von Wasser durch UV-bestrahltes Titandioxid [39] geriet  $\text{TiO}_2$  hinsichtlich seiner photoelektrischen und photochemischen Eigenschaften in den Fokus der Forschung. Gerade die Rolle von Defekten bei der photoinduzierten Wasserspaltung wurde eingehend untersucht und trotz seiner geringen Quantenausbeute fand  $\text{TiO}_2$  Einzug in die Solarzellenforschung [40], wo es in Farbstoffsolarzellen in seiner Eigenschaft als n-Typ Halbleiter, dessen Absorptionsvermögen durch Reaktionen mit Farbmolekülen für den sichtbaren Bereich sensibilisiert werden kann, zum Einsatz kommt [41]. Die heutige technologische Relevanz erstreckt sich über einen weiten Bereich, so findet Titandioxid wegen seiner ausgezeichneten Biokompatibilität Anwendung in der Biophysik und Medizin [42, 43], als Photokatalysator in der Energie- und Umweltforschung [44], als  $\text{O}_2$ -Gas Sensor in der Automobilindustrie [45] (Die Defektdichte und somit die elektrische Leitfähigkeit ist beim  $\text{TiO}_2$  stark abhängig vom Sauerstoffpartialdruck), als Halbleiter generell in der Elektronik, wobei  $\text{TiO}_2$  hier sogar als künftiges, ultradünnes Gate-Material für MOS-FETs diskutiert wird [40] und auch für die Korrosionsforschung stellt Titandioxid ein attraktives Materialsystem dar [46–51].

### 2.2.1 Kristallstruktur

Titandioxid kommt in der Natur in den drei möglichen Modifikationen Anatas, Rutil oder Brookit vor. Anatas und Brookit wandeln sich ab einer Temperatur von ca.  $800^\circ\text{C}$  irreversibel in die thermodynamisch stabilste Form Rutil um [52]. Jedoch kann bei kleinen Partikeln mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern, bei denen die Oberflächenenergie in Bezug auf die Kristallmodifikation mitbestimmend ist, auch Anatas als stabilste Modifikation gelten [53]. Im Gegensatz zum Brookit, in dem das  $\text{TiO}_2$  in einer orthorhombischen Struktur kristallisiert, ist die Einheitszelle von Anatas und Rutil durch eine tetragonale Struktur gekennzeichnet, in der ein Titanatom mit sechs Sauerstoffatomen oktaedrisch koordiniert ist (Abb. 2.5). Die Anatas Modifikation unterscheidet sich von der Rutil Modifikation insofern, als dass durch die stärkere Verdrehung dieser  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder die Ti-Ti Abstände größer und die Ti-O Abstände kleiner als bei der Rutil Modifikation sind [54]. Spezifische Daten zur Kristallstruktur finden sich in Tab. 2.3. Neben dem Titan(IV)-oxid kann Titan als Titan(III)-oxid ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) und Titan(II)-oxid

(TiO) oxidieren, oder substöchiometrisch als technisch relevante, sog. Magneli-Phasen mit der Strukturformel  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $4 \leq n \leq 10$ ) [55]. *Substöchiometrisch* meint, dass die regelmäßige Anordnung von  $\text{TiO}_2$  Oktaedern, aus denen Magneli-Phasen aufgebaut sind, immer wieder mangels Sauerstoffs unterbrochen werden muss. So ergibt sich im Falle von  $n = 4$  die  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ -Sandwichstruktur:  $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2/\text{TiO}/\text{TiO}_2/\dots$ .



**Abb. 2.5:** Kristallstruktur von Anatas und Rutil nach [40, 56].

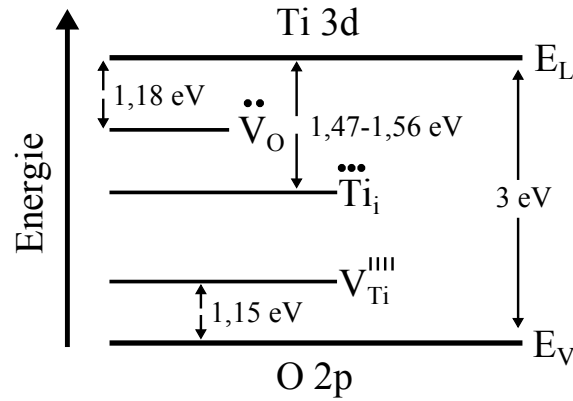
	Anatas	Rutil	Brookit
Kristallstruktur	tetragonal	tetragonal	orthorhombisch
Gitterkonstanten [ $\text{\AA}$ ]	$a = 3,73$	$a = 4,58$	$a = 5,44$
	$b = -$	$b = -$	$b = 9,17$
	$c = 9,37$	$c = 2,95$	$c = 5,14$
Volumen EZ [ $\text{\AA}^3$ ]	73,00	27,17	257,38
Dichte [ $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ]	3,83	4,24	4,17

**Tab. 2.3:** Daten zur Kristallstruktur verschiedener  $\text{TiO}_2$  Modifikationen nach [40, 54].

### 2.2.2 Defekte und elektronische Eigenschaften

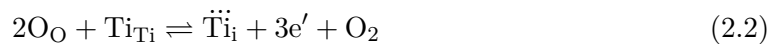
Die Strukturformel  $\text{TiO}_2$  symbolisiert nur vereinfacht die chemische Verbindung dieses Titanoxids. In Wirklichkeit ist die Verbindung viel komplexer, da Titandioxid meist Sauerstoff-defizitär vorliegt [40, 57], so dass die korrekte, nicht-stöchiometrische Struktur besser durch die Formel  $\text{TiO}_{2-x}$  beschrieben wird. Sauerstofffehlstellen stellen neben interstitiell eingebundenen Metall-Kationen die zwei wichtigsten Arten von Defekten für Titandioxid dar. Andere Arten von Defekten, wie z.B. Metallfehlstellen, wie sie durch

starke Oxidation von  $\text{TiO}_2$  entstehen können [57], spielen eine eher untergeordnete Rolle. Defekte haben einen erheblichen Einfluss auf die elektronischen und optischen Eigenschaften von Titandioxid, da sie wie Donatoren oder Akzeptoren wirken und somit eine Dotierung des  $\text{TiO}_2$ -Halbleiterkristalls verursachen. Das Leitungsband von Titandioxid setzt sich aus den 3d-Orbitalen der Titanatome zusammen, das Valenzband aus 2p-Zuständen der Sauerstoffatome [58]. Die Größe der Bandlücke beträgt abhängig von der Kristallstruktur 3,0 eV (Rutil) bzw. 3,2 eV (Anatas) [40]. Durch das Vorhandensein von z.B. Sauerstofffehlstellen werden Zustände unterhalb des Leitungsbandminimums generiert, die zu einer n-halbleitenden Charakteristik des  $\text{TiO}_2$ -Kristalls führen. Die energetische Lage der Zwischenzustände verschiedener Defekte ist in Abb. 2.6 schematisch dargestellt, wobei die Kröger-Vink Notation [59] verwendet wurde:  $\ddot{\text{V}}_{\text{O}}$  symbolisiert eine Sauerstofffehlstelle,  $\ddot{\text{Ti}}_{\text{i}}$  ein  $\text{Ti}^{3+}$ -Interstitial und  $\text{V}_{\text{Ti}}^{\text{'''}}$  eine Titanfehlstelle. Allgemein gibt die Zahl von „bzw.“ den positiven respektive negativen Ladungszustand an. Tiefgestellt werden die jeweiligen Gitterplätze, so ist  $\text{O}_{\text{O}}$  ein Sauerstoffatom auf einem Sauerstoffgitterplatz und  $\text{V}_{\text{O}}$  eine nicht ionisierte Fehlstelle auf einem Sauerstoffgitterplatz.



**Abb. 2.6:** Energetische Lage von Defektzuständen in  $\text{TiO}_2$  nach [57].  $\ddot{\text{V}}_{\text{O}}$  symbolisiert eine Sauerstofffehlstelle,  $\ddot{\text{Ti}}_{\text{i}}$  ein  $\text{Ti}^{3+}$ -Interstitial und  $\text{V}_{\text{Ti}}^{\text{'''}}$  eine Titanfehlstelle.

Die Ausbildung solcher Defekte kann durch folgende Gleichungen beschrieben werden [60]:



Defekte können durch thermisches Ausheilen, Elektronen- und Ionenbeschuss oder beim Sputtern [61] generiert werden. Da sie die elektronischen Eigenschaften und damit auch das Korrosionsverhalten von  $\text{TiO}_2$  beeinflussen, sind sie für diese Arbeit von Bedeutung. Der Bezug zur Korrosion soll in einem späteren Abschnitt erörtert werden.

Ausgewählte elektronische und physikalische Eigenschaften der beiden  $\text{TiO}_2$  Modifikationen Rutil und Anatas sind in Tab. 2.4 aufgelistet.

	<b>Rutil</b>	<b>Anatas</b>	<b>Ref.</b>
Bandlücke (indirekt) [eV]	3.0	3.2	[40]
Ladungsträgerbeweglichkeit <sup>1</sup> [ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]	n: 0,1-1 p: 0,01-0,1	n: 1-10 p: 0,05-0,2	[40, 62] [54]
Diffusionslänge [ $\mu\text{m}$ ]	n: 0,1-0,5 p: 0,01	n: 0,8 p: 0,1-1	[54][63] [64][54]
Ladungsträgerkonzentration [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$5 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{18}$	[54]
Effektive Masse [ $m_e$ ]	n: $\approx 20$ p: 0,01	n: $\approx 1 - 13$ p: $\approx 2$	[62, 65] [54, 65]
Dielektrizitätskonstante	$\approx 100$	$\approx 31$	[62]
Spezifischer Widerstand <sup>2</sup> [ $\Omega\text{m}$ ]		a) $10^5 - 10^8$ b) $0,1 - 10^2$	[40, 66] [67]

<sup>1</sup> n=Elektronen, p=Löcher

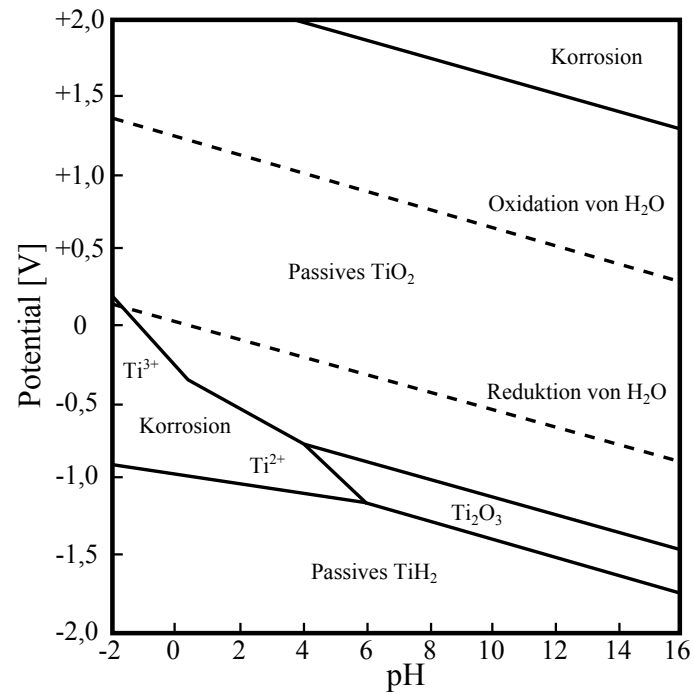
<sup>2</sup> a) nahezu defektfrei b) reduziert in Wasserstoffatmosphäre

**Tab. 2.4:** Elektronische und physikalische Eigenschaften von Rutil und Anatas.

### 2.2.3 Chemische Beständigkeit

Die Eignung von Titandioxid als Korrosionsschutz für andere Metalle ist vor allem dadurch gegeben, dass es selbst über einen weiten Potentialbereich und über eine weite pH-Wert Spanne chemisch stabil ist (Abb. 2.7). So setzt die Korrosion von Titan in wässrigen Lösungen innerhalb eines Potentialbereichs von 0 bis -1 V erst bei relativ niedrigen pH-Werten ein, oder bei Potentialen die weit über dem Oxidationspotential von Wasser liegen ( $> 1,5 \text{ V}$ ). Wasser spielt bei der Passivierung von Titan und bei der Repassivierung von beschädigtem  $\text{TiO}_2$  eine große Rolle. So kann gezeigt werden, dass Titan in einer Lösung aus Methanol und Salzsäure aktiv aufgelöst werden kann, wenn der Wassergehalt dieser Lösung unter ca. 3 % liegt [68]. Titandioxid ist unlöslich in Wasser und in den meisten Säuren. In Wasser gehen nur etwa  $3 \mu\text{M}$  als neutrale Aquakomplexe  $\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{aq})$  in Lösung, die Anzahl der kationischen Hydroxokomplexe  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$  und  $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$  ist dabei noch geringer [69]. Selbst in sehr aggressiven Säuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF) ist

es nur schwer löslich und eine Auflösung gelingt oft nur unter gleichzeitiger Temperaturzufuhr. Eine Reduktion von  $\text{TiO}_2$  mit Wasserstoff ist auch unter extremen Bedingungen (130 atm. 2000 °C ) nur bis zum zweiwertigen  $\text{TiO}$  möglich [70]. Titandioxid gilt generell als chemisch äußerst inert.



**Abb. 2.7:** Pourbaix Diagramm für das System Titan-Wasser bei 25 °C [71]. Auffällig ist der weite Bereich über den  $\text{TiO}_2$  stabil ist.

Auch die mechanische Stabilität von  $\text{TiO}_2$  ist durch seine vergleichsweise Hohe Härte von 6-8 GPa [40] und seiner guten Haftung auf Titan- und anderen Metalloberflächen [72] als sehr gut einzustufen.





## Kapitel 3

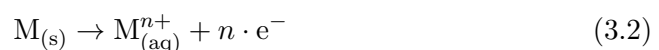
# Korrosion

### 3.1 Allgemein

Als Korrosion (lat. *corrodere*, zersetzen) wird im Allgemeinen die physikochemische bzw. elektrochemische Wechselwirkung eines Metalls mit seiner Umgebung bezeichnet, die in (meist negativ) veränderten Eigenschaften des Metalls resultiert. Damit verbunden ist immer eine Auflösung des Metalls. Unterschieden wird dabei [73, 74], ob das Metall ohne Beteiligung eines elektrisch leitfähigen Mediums (Elektrolyten) in einem Reaktionsschritt oxidiert wird (chemische Oxidation), z.B.



oder ob die Oxidation unter Elektronentransfer an die Umgebung stattfindet (elektrochemische Reaktion), z.B.



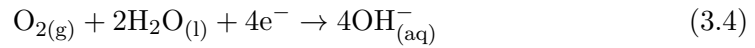
mit  $\text{M}_{(\text{s})}$  - Metall,  $\text{M}_{(\text{aq})}^{n+}$  - Metallkationen in Lösung und  $\text{D}_{(\text{aq})}$  - gelöstes Oxidationsmittel (Elektronenakzeptor).

#### 3.1.1 Redoxreaktionen

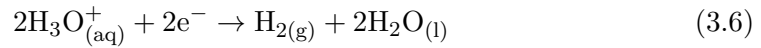
Im Prinzip kann jede elektrochemische Reaktion, die Korrosionsprozesse beschreibt, als Redoxreaktion verstanden werden. Während in einer **anodischen Teilreaktion** Elektronen erzeugt werden (Gl. 3.2), werden diese in einer **kathodischen Teilreaktion**

verbraucht (Gl. 3.3), wodurch sich das Reaktionsgleichgewicht der anodischen Teilreaktion zugunsten der Elektronenerzeugung verschiebt. Ein Elektronen- und Ionen-leitfähiges Medium ist für solche elektrochemischen Reaktionen notwendig. Die anodische Teilreaktion beschreibt mit der Oxidation von Metallen den eigentlichen Korrosionsprozess. Spezielle kathodische Teilreaktionen sind nach [73]:

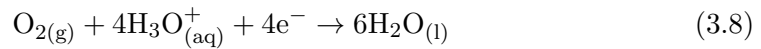
(a) Neutrale, im Elektrolyten gelöste Moleküle:



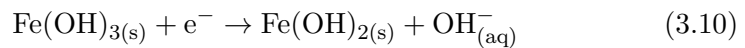
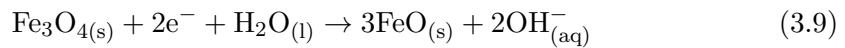
(b) Gelöste Kationen:



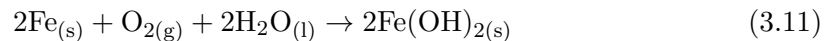
(c) Gelöste Moleküle und Ionen zusammen:



(d) Oxid- oder Hydroxidfilme auf der Metalloberfläche:



Als abschließendes Beispiel für eine vollständige Redoxreaktion sei die atmosphärische Eisenkorrosion genannt (Abb. 3.1), deren Teilreaktionen durch Gl. 3.2 und Gl. 3.4 beschrieben wird.



Wichtig für diese Reaktion ist das aus niedergeschlagener Luftfeuchtigkeit entstandene Wasser. In absolut trockener Luft würde Eisen nicht rosten.

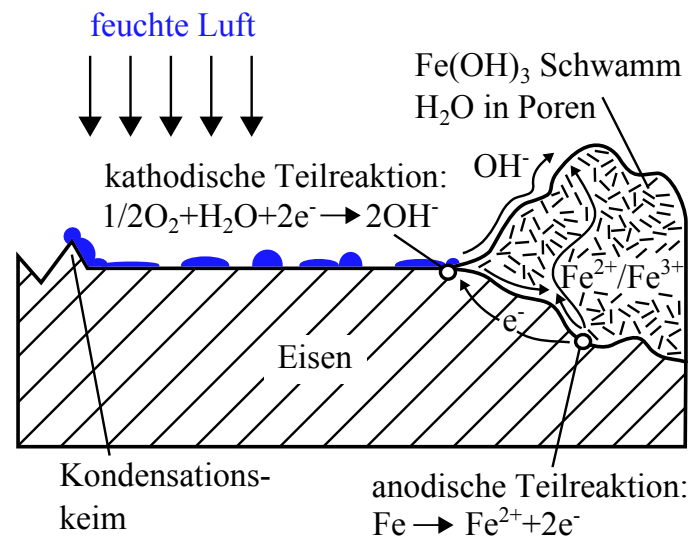


Abb. 3.1: Atmosphärische Korrosion von Eisen nach [75].

### 3.1.2 Potentiale und Elektrochemische Spannungsreihe

Das chemische Potential der  $i$ -ten Komponente einer Mischphase ist definiert als [76]:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (3.12)$$

mit  $R$  - universelle Gaskonstante und  $a_i$  - thermodynamische Aktivität. Es beschreibt die Energie, die nötig ist, um ein Mol der  $i$ -ten Komponente aus dem Unendlichen in das Innere der Mischphase zu bringen. Stehen zwei Mischphasen I und II in direktem Kontakt miteinander, so ist ein Gleichgewichtszustand genau dann erreicht, wenn das chemische Potential jeder Komponente  $i$  in beiden Phasen gleich ist:

$$\mu_i(\text{I}) = \mu_i(\text{II}) \quad \forall i \quad (3.13)$$

Betrachtet man nun ein Metall, das in die Lösung seiner Ionen eintaucht, setzt ein Ausgleichsprozess zum Erreichen dieses Gleichgewichtszustands ein. Metallionen gehen in Lösung (Lösungstension) oder gelöste Metallionen werden am Metall abgeschieden. Der Lösungsdruck [20], also die Anzahl der gelösten Metallionen hängt davon ab, wie viele Ionen bereits in Lösung vorliegen und wie groß die durch Anlagerung von Wassermolekülen an Ionen freiwerdende Hydratationsenergie im Gegensatz zur Gitterenergie ist. Die allgemeine Reaktionsgleichung für Metallauflösung oder Metallabscheidung an einer

Metallelektrode in einem Elektrolyten (=Halbzelle)



findet also bevorzugt in eine Richtung statt. Läuft die Reaktion z.B. vorzugsweise von links nach rechts ab, gehen mehr Metallionen einer Metallelektrode in Lösung als an ihr abgeschieden werden. Das Gleichgewicht in Gl. 3.13 wird jedoch nicht erreicht, da sich als Folge der Ausgleichsprozesse eine Potentialdifferenz zwischen beiden Phasen ausbildet. Für den Fall  $\mu_{M^{n+}}(\text{Metall}) > \mu_{M^{n+}}(\text{Lösung})$  gehen Metallionen in Lösung und laden die Lösungsgrenzschicht positiv auf. Die zurückgebliebenen, nicht verbrauchten Elektronen bewirken eine oberflächennahe negative Aufladung der Metallelektrode. Diese Aufladungen bewirken, dass ab einer bestimmten Feldstärke die weitere Metallauflösung durch elektrostatische Rückhaltekraften verhindert wird. Diese zwischen Elektrode und Lösung entstandene Potentialdifferenz hat also einen erheblichen Einfluss auf die Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichtes und muss daher in Gl. 3.13 als elektrische Arbeit  $nF\phi$  berücksichtigt werden:

$$\mu_i(\text{I}) + n_i F \phi(\text{I}) = \mu_i(\text{II}) + n_i F \phi(\text{II}) \quad (3.15)$$

Dabei bezeichnet  $n_i$  den Ladungszustand der i-ten Komponente,  $F$  die Faraday Konstante und  $\phi$  das Potential im Inneren der jeweiligen Phase (*Galvani-Potential*). Der Ausdruck

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln a_i + n_i F \phi \quad (3.16)$$

wird als *elektrochemisches Potential* bezeichnet. Für das Gleichgewicht folgt:

$$0 = \mu_{M^{n+}}^0 + RT \ln a_{M^{n+}} + nF\phi_{\text{Lösung}} - (\mu_M^0 + RT \ln a_M + nF\phi_{\text{Metall}}) \quad (3.17)$$

$$\Rightarrow \Delta\phi_0 = \phi_{\text{Metall}} - \phi_{\text{Lösung}} \quad (3.18)$$

$$= \frac{\mu_{M^{n+}}^0 - \mu_M^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \quad (3.19)$$

Setzt man nun die Aktivität  $a_M$  der Kationen im Metall gleich eins<sup>2</sup>, erhält man mit der Substitution  $(\mu_{M^{n+}}^0 - \mu_M^0)/nF = \Delta\phi_{00}$ :

$$\Delta\phi_0 = \Delta\phi_{00} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (3.20)$$

Da das Bestimmen des Potentials der Lösung  $\phi_{\text{Lösung}}$  ohne Einbringen einer weiteren Elektrode (Messspitze) und somit einer weiteren Metall/Elektrolyt Phasengrenze nicht möglich ist, wird das Potential der Metallelektrode gegen eine Bezugs elektrode mit festem Potential gemessen (oft: Normal-Wasserstoffelektrode). Wird das Potential der Bezugselektrode willkürlich gleich Null gesetzt, so vereinfacht sich Gl. 3.20 zu:

$$\Delta\phi_0 = \phi_{\text{Metall}} - \phi_{\text{Bezugselektrode}} = \Delta\phi_{00} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (3.21)$$

$$= \phi_{\text{Metall}} = \phi_{00} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} = \phi_0 \quad (3.22)$$

$\phi_0$  wird als Gleichgewichtspotential bezeichnet,  $\phi_{00}$  als Standard- oder Normalpotential, das für eine Lösungsaktivität  $a_{M^{n+}} = 1$  bestimmt werden kann.

Eine Auflistung der Standardpotentiale bestimmter Elektrodenvorgänge findet sich in der Elektrochemischen Spannungsreihe, ein Auszug daraus ist in Tab. 3.1 gegeben. Grundsätzlich gilt, dass einem Metall ein umso edlerer Charakter zugesprochen wird, je höher das entsprechende Standardpotential für den die Metallaufösung beschreibenden Elektrodenvorgang ist.

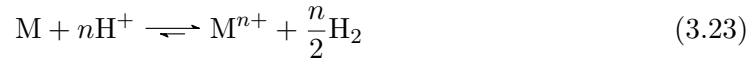
Halbzelle	Elektrodenvorgang	Potential [V]
Au/Au <sup>+</sup>	Au <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Au	+1,42
Ag/Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Ag	+0,80
Cu/Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cu	+0,34
Ni/Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Ni	-0,23
Fe/Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Fe	-0,40
Na/Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Na	-2,71
Li/Li <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Li	-3,05

**Tab. 3.1:** Elektrochemische Spannungsreihe für ausgewählte Elemente nach [76].

<sup>2</sup>Dies ist die Aktivität der reinen Phase. Im Gegensatz zu Kationen in Lösung sind die Kationen im Metall von keiner Solvathülle umgeben (vgl. 3.4.1), welche die Reaktionswahrscheinlichkeit herabsetzen würde (was durch einen Aktivitätskoeffizienten  $a < 1$  beschrieben wird).

### 3.1.3 Wasserstoffkorrosion

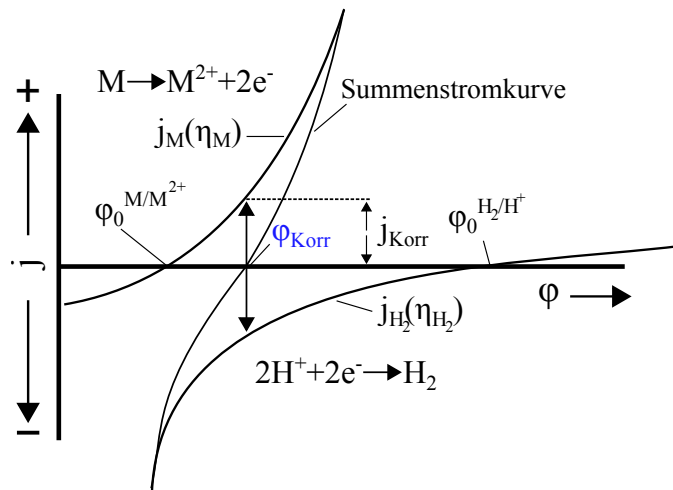
Für die Wasserstoffkorrosion, die hauptsächlich in sauren Medien auftritt, kann die Bruttoreaktionsgleichung allgemein geschrieben werden als:



Dabei ist die anodische Teilreaktion, die zwar Metallauflösung und Metallabscheidung erlaubt, aber bevorzugt in Richtung Metallauflösung abläuft:



Die kathodische Teilreaktion, die vorzugsweise in Richtung Wasserstoffabscheidung und nicht in Richtung Wasserstoffionisation abläuft, kann geschrieben werden als:



**Abb. 3.2:** Wasserstoffkorrosion am Beispiel der Korrosion eines zweiwertigen Metalls in wässriger Säurelösung. An der Elektrode stellt sich ein Mischpotential  $\phi_{\text{Korr}}$  ein [77].

Die Stromdichte der jeweiligen Teilreaktion ist eine Funktion des Elektrodenpotentials  $\phi$  bzw. der Überspannung  $\eta = \phi - \phi_0$ .

$$j_{\text{M}}(\eta_{\text{M}}) = j_{\text{M}}(\phi - \phi_0^{\text{M}/\text{M}^{n+}}) \quad (3.26)$$

$$j_{\text{H}_2}(\eta_{\text{H}_2}) = j_{\text{H}_2}(\phi - \phi_0^{\text{H}_2/\text{H}^+}) \quad (3.27)$$

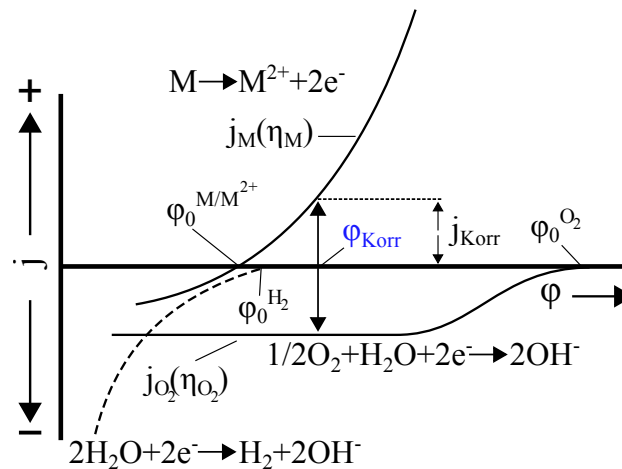
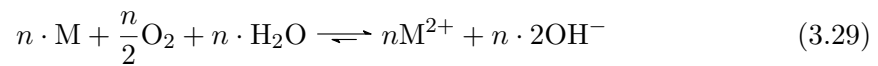
Das Korrosionspotential  $\phi_{\text{Korr}}$  ist für den Fall  $j_{\text{H}_2} = -j_{\text{M}}$  definiert. Für Korrosion muss allgemein gelten  $\phi_{\text{Korr}} \geq \phi_0^{\text{M}/\text{M}^{n+}}$ . Für die Säurekorrosion gilt außerdem  $\phi_{\text{Korr}} \leq \phi_0^{\text{H}_2/\text{H}^+}$  [77]. Die bei  $\phi_{\text{Korr}}$  vorliegende Korrosionsstromdichte wird mit  $j_{\text{Korr}}$  bezeichnet.

### 3.1.4 Sauerstoffkorrosion

Ist Sauerstoff im Elektrolyten gelöst und handelt es sich um eine annähernd neutrale oder alkalische Lösung (Meer-/Seewasser, atmosphärischer Niederschlag), so kann die primäre kathodische Teilreaktion durch Sauerstoffreduktion beschrieben werden:



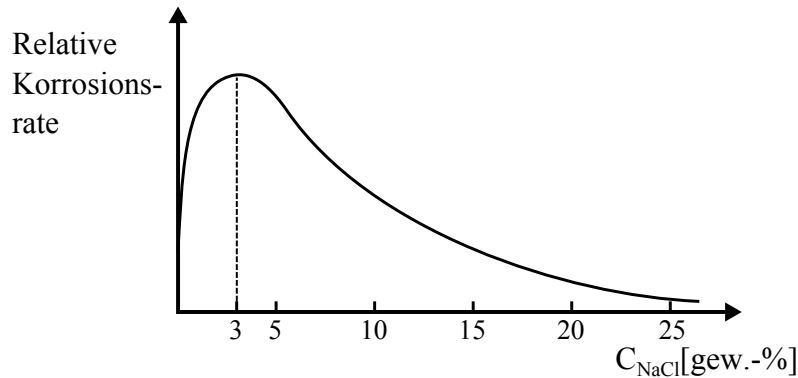
Anodische Sauerstoffentwicklung und kathodische Wasserstoffabscheidung durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Reduktion kann vernachlässigt werden, solange die Probe nicht stark positiv bzw. negativ polarisiert wird (Abb. 3.3). Die allgemeine Bruttoreaktionsgleichung der Sauerstoffkorrosion ergibt sich im Falle eines zweiwertigen Metalls zu:



**Abb. 3.3:** Sauerstoffkorrosion am Beispiel der Korrosion eines zweiwertigen Metalls in neutraler Lösung. An der Elektrode stellt sich ein Mischpotential  $\phi_{\text{Korr}}$  ein. Die Wasserstoffabscheidung durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Reduktion (gestrichelte Linie) kann für nicht allzu negative Potentiale unberücksichtigt bleiben [76].

Die Verfügbarkeit von gelöstem Sauerstoff spielt also für die Reaktion in Gl. 3.29 eine entscheidende Rolle. Steht in einer neutralen Lösung kein Sauerstoff zur Verfügung, so ist

die Korrosionsgeschwindigkeit allein durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Reduktion bestimmt und dadurch auf ein Minimum reduziert. Ein zunehmender Salzgehalt einer Lösung erhöht nicht nur die elektrische Leitfähigkeit, sondern reduziert zugleich den Sauerstoffgehalt derselben. Daher hat die Salzkonzentration im Elektrolyten einen erheblichen Einfluss auf die Korrosionsrate. Der für die Experimente in dieser Arbeit verwendete Elektrolyt wurde bewusst auf einen Salzgehalt von ca. 3 gew.-% (0,5 M NaCl) eingestellt, da bei dieser Konzentration die höchste Korrosionsrate zu erwarten ist [73].



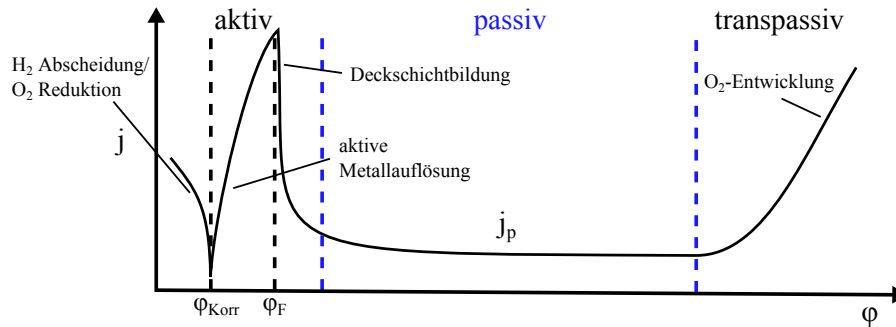
**Abb. 3.4:** Relative Korrosionsrate von Stahl in Abhängigkeit der NaCl-Konzentration in einer neutralen Lösung [76].

#### 3.1.5 Passivität

Betrachtet man die Korrosion von Eisen in verdünnter Salpetersäure, so verhält sich das Eisen ganz der Theorie entsprechend, so dass eine Erhöhung der Säurekonzentration eine Steigerung der Korrosionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Wird jedoch anstelle der Lösung konzentrierte Salpetersäure verwendet, so sinkt die Korrosionsgeschwindigkeit auf ein Minimum ab, obwohl die thermodynamische Triebkraft der Korrosionsreaktion erheblich zugenommen hat [77]. Eine Erklärung ist dadurch gegeben, dass ab einer bestimmten Auflösungsgeschwindigkeit die Metallionenkonzentration vor der Elektrodenoberfläche so groß ist, dass das Löslichkeitsprodukt von Metalloxiden oder -hydroxiden überschritten wird, woraufhin diese ausfallen und auf der Metalloberfläche eine geschlossene, einige 10 nm dicke Schicht bilden, die vor weiterer Korrosion schützt [76]. In Abb. 3.5 ist die Strom-Spannungskurve der Metallauflösung beim Bilden einer passiven Deckschicht (im Falle von Eisen:  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) gezeigt. Der Verlauf lässt sich allgemein in drei Bereiche aufteilen: Den aktiven Bereich der Metallauflösung, den passiven Bereich, in dem nur noch ein vom Potential unabhängiger Reststrom (Passivstromdichte  $j_p$ ) fließt und den transpassiven Bereich, der mit der Zerstörung der Schicht einsetzt, aber zusätzlich meist



mit dem Effekt der Sauerstoffentwicklung überlagert ist. Der sich meist schnell vollziehende Übergang vom aktiven in den passiven Zustand, der durch ein starkes Abfallen der Stromdichte ab dem Flade-Potential  $\phi_F$  gekennzeichnet ist, wäre ein theoretischer vierter Bereich. Die Passivstromdichte  $j_p$  ist durch die Geschwindigkeit des Transports von Eisenionen über leere Eisengitterplätze durch die Passivschicht bestimmt.



**Abb. 3.5:** Strom-Spannungskurve einer passivierbaren Metallelektrode. Der Passivierungsprozess beginnt beim Flade-Potential  $\phi_F$  und führt zu einer geringen Passivstromdichte  $j_p$ .

Die Passivität ist für viele Metalle, die sonst einen sehr unedlen Charakter haben (Cr, Al, Ti, etc.), der Grund für deren hohe Korrosionsbeständigkeit. Allerdings ist die Fähigkeit, eine stabile Passivschicht auszubilden immer von der Art des umgebenden Elektrolyten abhängig. So bildet z.B. Aluminium in neutraler Lösung beim Anlegen einer anodischen Überspannung eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Deckschicht aus, wohingegen es in alkalischer Lösung aufgelöst werden kann, da darin die Löslichkeit von  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen sehr hoch ist.

## 3.2 Grundlegende Gleichungen

### 3.2.1 Nernst Gleichung

Die in Abschnitt 3.1.2 gegebene Voraussetzung, dass ein Metall in eine Lösung seiner Ionen eintaucht, und die daraus resultierenden Vereinfachungen bezüglich der Aktivitätskoeffizienten sind für die meisten Korrosionsvorgänge nicht gültig. Für nicht-ideale Bedingungen muss das Elektrodenpotential über die Nernst Gleichung bestimmt werden. Für eine allgemeine elektrochemische Reaktion



mit  $a...d$  als molare Stoffmenge der jeweiligen Spezies A...D, ergibt sich nach [78] die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  (Gibbs-Energie) unter Verwendung des allgemeinen Ausdrucks

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i(\text{Produkte}) - \sum_i \nu_i \mu_i(\text{Edukte}) \quad (3.31)$$

zu

$$\Delta G = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B \quad (3.32)$$

und mit Hilfe von Gl. 3.12 zu

$$\begin{aligned} \Delta G = & c(\mu_C^0 + RT \ln a_C) + d(\mu_D^0 + RT \ln a_D) \\ & - a(\mu_A^0 + RT \ln a_A) - b(\mu_B^0 + RT \ln a_B). \end{aligned} \quad (3.33)$$

Gruppieren der Terme führt zu

$$\Delta G = \underbrace{(c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0)}_{=\Delta G^0} + \left( RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \right). \quad (3.34)$$

Mit  $\Delta G = -nFE$  und  $\Delta G^0 = -nFE^0$  erhält man die Nernst Gleichung<sup>3</sup>

$$E = E_0 - \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}. \quad (3.35)$$

Dabei wurde die Relation  $\log(x) = \frac{\ln(x)}{\ln(10)}$  mit  $\ln(10) \approx 2,303$  verwendet.

### 3.2.2 Butler-Volmer Gleichung

Der Zusammenhang zwischen Stromdichte  $j$  und angelegter Überspannung  $\eta$  ist für elektrochemische Reaktionen gegeben durch die Butler-Volmer Gleichung:

$$j = j_0 \left( e^{\alpha n f \eta} - e^{-(1-\alpha) n f \eta} \right) \quad (3.36)$$

Dabei ist  $j_0$  die Austauschstromdichte (kann experimentell über Tafel Plots bestimmt werden, vgl. 3.2.3),  $f = F/(RT)$ , und  $\alpha$  der Durchtrittsfaktor. Die Gesamtstromdichte  $j$

---

<sup>3</sup> $\Delta G = -nFE$  ist die Relation zwischen der Reaktionsarbeit und der elektromotorischen Kraft einer elektrochemischen Zelle. Das Produkt aus Ladung  $nF$  und Zellspannung  $E$ , also die Nutzarbeit ist notwendigerweise mit der Reaktionsarbeit  $\Delta G$  gleichzusetzen.

ergibt sich als Überlagerung der anodischen

$$j_a = j_0 \cdot e^{\alpha n f \eta_a} \quad (3.37)$$

und kathodischen

$$j_c = -j_0 \cdot e^{-(1-\alpha)n f \eta_c} \quad (3.38)$$

Teilstromdichten.

Für die komplexe Herleitung der Butler-Volmer Gleichung soll an dieser Stelle auf einschlägige Literatur [76] verwiesen werden.

### 3.2.3 Tafel Gleichung

Für einen mittleren Strombereich (bei Überspannungen  $\eta > 50 \text{ mV}$ ) [79] kann eine Beschreibung des Strom-Spannung Zusammenhangs durch die Tafel Gleichung erfolgen.

Für die anodische Teilstromkurve ergibt sich durch Logarithmieren von Gl. 3.37:

$$\begin{aligned} \eta_a &= \frac{2,303RT}{\alpha n F} \log \frac{j_a}{j_0} \\ &= a + b_a \log j_a \end{aligned} \quad (3.39)$$

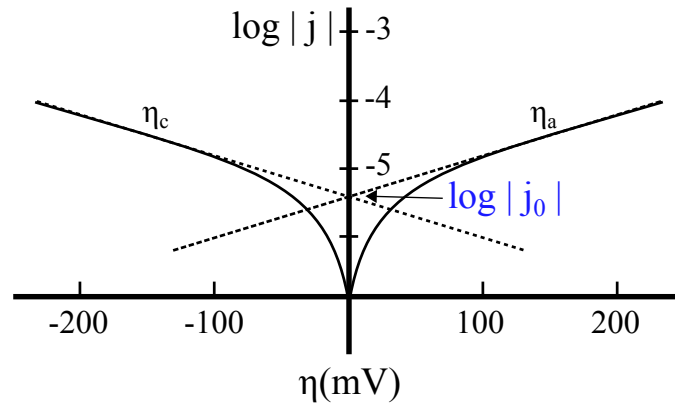
mit  $b_a = \frac{2,303RT}{\alpha n F}$  und  $a = -b_a \log j_0$ .

Für die kathodische Teilstromkurve ergibt sich unter Verwendung des Betrags von  $j_c$  analog aus Gl. 3.38:

$$\begin{aligned} \eta_c &= -\frac{2,303RT}{(1-\alpha)n F} \log \frac{|j_c|}{j_0} \\ &= a' + b_c \log |j_c| \end{aligned} \quad (3.40)$$

mit  $b_c = -\frac{2,303RT}{(1-\alpha)n F}$  und  $a' = -b_c \log j_0$ .

Da Gl. 3.39 und Gl. 3.40 Geradengleichungen darstellen, können bei einer Auftragung der Überspannung  $\eta$  gegen  $\log |j|$  die Faktoren  $b_a$  und  $b_c$  bzw.  $a$  und  $a'$  über die Steigung respektive den Ordinatenabschnitt der jeweiligen linearen Regression ermittelt werden. Am Schnittpunkt beider Geraden kann die Austauschstromdichte  $j_0$  abgelesen werden (Abb. 3.6).



**Abb. 3.6:** Tafel Plot. Lineare Regression der jeweiligen Teilstromkurve erlaubt eine einfache Bestimmung der Koeffizienten in der Tafel Gleichung [79].

### 3.2.4 Fick'sche Diffusionsgesetze

Eine einfache Beschreibung für die Diffusion von Teilchen, egal ob es sich dabei um Ionen in einer Lösung oder Elektronen und Löcher in einem Halbleiter handelt, kann durch das **erste Fick'sche Gesetz** beschrieben werden:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (3.41)$$

Dabei ist  $J(x, t)$  [ $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] der Teilchenfluss,  $C(x, t)$  die Konzentration der Spezies und  $D$  [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ] der (konzentrationsabhängige) Diffusionskoeffizient, der für die meisten Ionen in einer wässrigen Lösung bei  $\approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  und für  $\text{O}_2$  in einer 0,5 M NaCl-Lösung (25°C) bei  $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  liegt [78]. Die Triebkraft der Diffusion ist dabei durch den lokalen Konzentrationsunterschied der gelösten Spezies gegeben. Die zeitliche Änderung der Konzentration in Abhängigkeit der örtlichen Änderung des Teilchenflusses wird durch das **zweite Fick'sche Gesetz** beschrieben:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \right) \quad (3.42)$$

### 3.2.5 Nernst-Planck Gleichung

Wird ein Teilchenfluss zusätzlich zum Konzentrationsgradienten durch einen Potentialgradienten (Migration) getrieben, so müssen zusätzlich zum ersten Fick'schen Gesetz weitere Gesetzmäßigkeiten berücksichtigt werden, um den Teilchenfluss  $J_j$  einer Spezies

$j$  genau zu beschreiben. Dies gelingt durch die Nernst-Planck Gleichung:

$$J_j(x) = -D_j \frac{\partial C_j(x)}{\partial x} - \frac{n_j F}{RT} D_j C_j \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3.43)$$

mit  $\frac{\partial \phi}{\partial x}$  als Potentialgradient.

## 3.3 Korrosionsschutz

### 3.3.1 Arten von Korrosion

Auch wenn der grundlegende Korrosionsmechanismus, nämlich die Oxidation von Metallen, bei jedem Korrosionsvorgang prinzipiell der gleiche ist, beeinflussen Faktoren physikalisch-chemischer, technisch-mechanischer oder metallurgischer Natur die Reaktion so grundlegend, dass es nötig wird, das Phänomen Korrosion zu klassifizieren. Eine detaillierte Auflistung findet sich in [80], hier jedoch sollen nur die wichtigsten Formen von Korrosion erläutert werden:

- **Flächenkorrosion:** Der korrosive Angriff auf die Oberfläche eines Werkstoffs erfolgt gleichmäßig. Mit Kenntnis der Abtragungsrate kann die Dauer bis zur Versagensgrenze ermittelt werden.
- **Interkristalline Korrosion:** Gerade bei Cr-Ni Stählen kann die falsche Wärmebehandlung zur Diffusion von Chrom an Korngrenzen führen, wo durch das Bilden von Chromcarbiden (CrC) ein Mangel an -für den schützenden Passivfilm wichtigen- Chromoxiden herrscht und es so zu einem selektiven Angriff von korngrenzennahen Bereichen kommt, der in einem Zerfall des Gefüges in einzelne Körner resultieren kann.
- **Spaltkorrosion:** Ein Spalt zwischen zwei Werkstoffen kann durch gehemmte Diffusion von Reaktionspartnern zu einem Konzentrationsunterschied zwischen dem im Spalt befindlichen Elektrolyten und dem des Außenbereichs führen. Die damit einhergehende Potentialdifferenz ist die Triebkraft der Korrosion.
- **Spannungsrissskorrosion:** Diese folgenschwere Art von Korrosion kann bei bestimmten Werkstoffen entstehen, wenn sie in einer korrosiven Umgebung einer permanenten mechanischen Belastung (Spannung, Zug, etc.) ausgesetzt sind. Dabei könne sich Risse bilden, die sich -äußerlich nahezu unbemerkt- trans- oder interkristallin fortsetzen und den gesamten Werkstoff nach und nach durchsetzen können. Die Rissbildung ist dabei oft durch Wasserstoffversprödung initiiert, d.h. durch

einen Korrosionsmechanismus an der Oberfläche des Werkstoffs entsteht atomarer Wasserstoff, der schneller in den Werkstoff diffundiert als er zu  $H_2$  reagieren kann und somit durch Einlagerung in das Kristallgitter des Metalls zu einer Versprödung desselben führt.

- **Lochfraßkorrosion:** Im Gegensatz zur Flächenkorrosion tritt hier die Korrosion stark lokalisiert auf. Angriffspunkte sind z.B. Fehlstellen in Passivfilmen oder Mikroporen. Ein Anstieg des pH-Werts innerhalb der Löcher sowie ein großes Kathoden/Anoden Verhältnis führt zu einer hohen Korrosionsgeschwindigkeit.
- **Kontakt/Galvanische Korrosion** Der Kontakt zweier Materialien mit unterschiedlichem elektrochemischen Potential in einer korrosiven Umgebung führt zu einer Potentialdifferenz, die zu einer beschleunigten Korrosion des unedleren Materials führt. Das edlere Material ist dabei vor korrosiven Angriffen geschützt.

Um Materialsysteme vor korrosiven Angriffen zu schützen, ist es aufgrund der oben genannten Vielgestaltigkeit von Korrosion erforderlich, die genauen Umgebungsbedingungen zu kennen, um sich für den am besten geeigneten Korrosionsschutz zu entscheiden. Generell lassen sich schützende Bestrebungen gegen Korrosion nach [20] in zwei Arten unterteilen, den *aktiven* und den *passiven* Korrosionsschutz.

#### 3.3.2 Aktiver Korrosionsschutz

Durch das gezielte Ausschalten von Ursachen für Korrosion kann diese von vornherein verhindert werden. So kann z.B. durch geeignete Konstruktion eine Kondensation oder Ansammlung von Wasser vermieden werden oder durch geeignete Werkstoffwahl (korrosionsbeständige Legierungen) das Materialsystem an die Umgebung angepasst und das Bilden von galvanischen Elementen vermieden werden. Außerdem können Inhibitoren (Chromate, Natriumnitrate) dem den Werkstoff umgebenden Medium zugesetzt werden, um Korrosionsraten und Reaktionsgeschwindigkeiten zu senken. Als wichtigster Korrosionsschutz sei hier jedoch der **kathodische Schutz** genannt.

Diese Methode beruht auf dem Prinzip, das Reaktionsgleichgewicht bei der metallischen Oxidation nach links zu verschieben, also:



Dazu müssen dem Metall hinreichend viele Elektronen zur Verfügung gestellt werden. Geschehen kann dies entweder durch das Anlegen einer Gleichspannung mit negativem

Pol an der Metallseite oder durch das Verwenden einer sogenannten Opferanode. Diese muss aus einem Material sein, das in der elektrochemischen Spannungsreihe unedler als das zu schützende Metall ist (z.B. zum Schutz für Eisen: Magnesium-Opferanode) und mit dem Metall leitend verbunden sein. Durch Korrosion an der Opferanode (Oxidation) entstandene Elektronen können dann zum Metall fließen und dieses so vor korrosiven Angriffen schützen.

### 3.3.3 Passiver Korrosionsschutz

Eine Vermeidung von Korrosion kann ferner erreicht werden, wenn der Werkstoff vom umgebenden Elektrolyten durch geeignete Beschichtungen oder Überzüge/Anstriche getrennt werden kann. Geeignete Trennschichten sind entweder Lacke, Kunststoffe und organische Beschichtungen oder ein Überzug mit einem Metall, das selbst eine schützende (und meist selbstheilende) Oxidschicht bildet, z.B. Cr, Zn, Sn, Ag, ... . Die Dicke dieser Oxidschicht kann durch sog. *Galvanisieren* durch Anlegen eines positiven Potentials am beschichteten Werkstoff in einem geeigneten Elektrolyten eingestellt werden. Generell lassen sich all diese Methoden, die auf dem Aufbringen einer Schutzschicht beruhen, unter dem Begriff **anodischer Schutz** zusammenfassen.

## 3.4 Die Phasengrenze Metall/Elektrolyt

### 3.4.1 Elektrolytische Doppelschicht

Die in Abschnitt 3.1.2 als Folge von Ausgleichsprozessen beschriebene Potentialdifferenz zwischen Metallelektrode und Lösung kann durch das Ausbilden einer elektrolytischen Doppelschicht an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt näher erklärt werden. Geht man davon aus, dass im dynamischen Gleichgewichtsfall mehr Metallionen in Lösung gehen als an der Metallelektrode abgeschieden werden, so verbleiben Elektronen und somit eine negative Raumladung auf der Oberfläche der Metallelektrode. Positiv geladene Metallionen, die noch nicht mit anionischen Spezies reagiert haben, erfahren aufgrund des Dipolcharakters von Wassermolekülen eine auf elektrostatischer Wechselwirkung basierende Anlagerung derselben (*Solvatisierung*). Die Metallionen sind allerdings elektrostatisch nicht vollends abgeschirmt, so dass sie mit der negativ geladenen Metallelektrode elektrostatisch wechselwirken, sich dieser allerdings nur bis zu einem minimalen Abstand des halben Durchmessers eines solvatisierten Ions ( $a/2$ ) nähern können (Abb. 3.7). Dieser Abstand ist zu groß, als dass es zu einer Rekombination der Metallionen mit den verbliebenen Elektronen kommen würde, allerdings kann Neutralisierung durch Ladungsdurch-

tritt von Elektronen (Tunneln) geschehen. Das entstandene elektrische Feld erschwert weiteren Metallionen das Verlassen des Metalls. Die Doppelschicht kann als Plattenkondensator verstanden werden, dessen Plattenflächen (Oberfläche Metallelektrode/äußere Helmholtz-Fläche) in einem Abstand von  $a/2$  liegen. Dieses von Helmholtz entwickelte Modell wurde unter Berücksichtigung von Diffusion und spezifischer Adsorption von Gouy, Chapman und Stern weiterentwickelt, wonach sich die Doppelschicht in drei charakteristische Bereiche separieren lässt [74, 76, 78]:

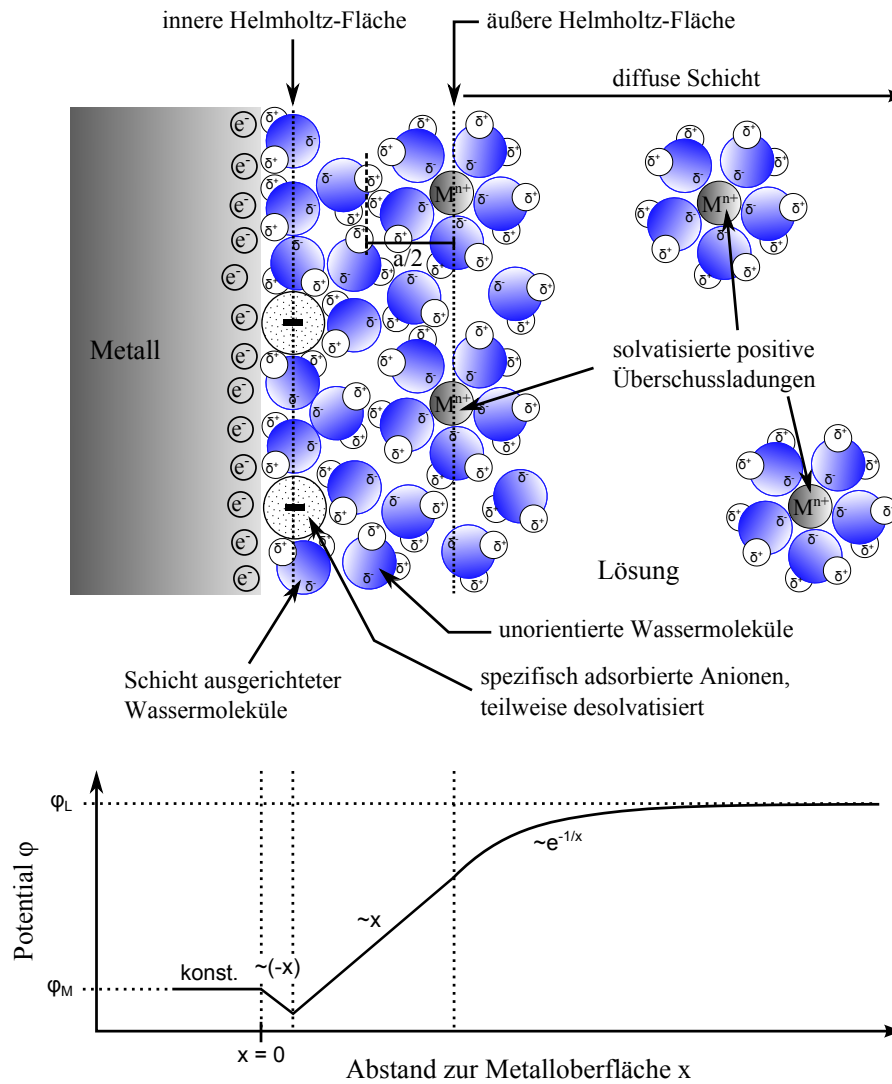
- **Innere Helmholtz-Fläche:** Sie besteht hauptsächlich aus adsorbierten, ausgerichteten Wassermolekülen und spezifisch adsorbierten Ionen. Die spezifische Adsorption basiert auf van-der-Waals Kräften und setzt voraus, dass die dem Metall zugewandte Seite der Solvathülle abgestreift wurde.
- **Äußere Helmholtz-Fläche:** Sie besteht aus solvatisierten Ionen, die nicht mehr chemisch, sondern nur elektrostatisch mit der Elektrodenoberfläche wechselwirken können.
- **Diffuse Schicht:** Der Übergang zum Lösungsinnen, der durch Diffusion von solvatisierten Ionen gekennzeichnet ist.

Die elektrolytische Doppelschicht ist für Ladungsdurchtrittsreaktionen von großer Bedeutung. Im Hinblick auf Korrosion ist die Signifikanz der Doppelschicht dadurch gegeben, dass alle am Korrosionsvorgang beteiligten Spezies diese passieren müssen, um entweder in Lösung zu gehen oder an der Elektrodenoberfläche reagieren zu können.

#### 3.4.2 Passivierung/Punkt Defekt Modell

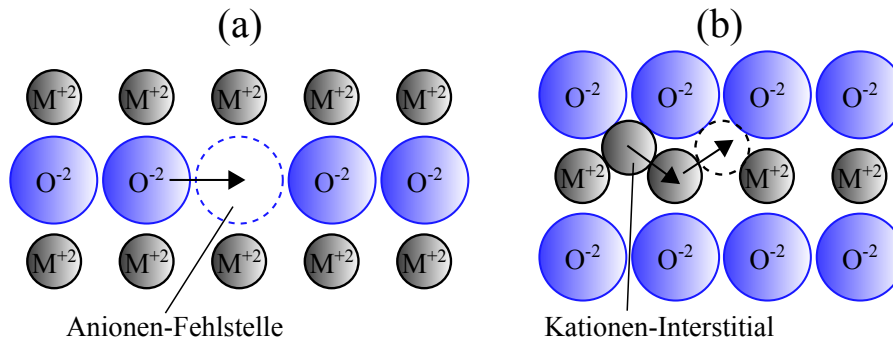
Der schützende Passivfilm eines zur Passivität neigenden Metalls besteht grundsätzlich aus einer dichten inneren Oxidschicht und aus einer porösen äußeren Hydroxidschicht [25, 26, 81] (vgl. 2.1.3.1). Die schützende Wirkung vor Korrosionsangriffen ist auf die innere Schicht zurückzuführen. Als Metalloxid besitzt sie halbleitende Eigenschaften basierend auf dem Ladungsträgertransport von Elektronen und Löchern oder Defekten wie Anionen-Fehlstellen, Kationen-Fehlstellen und Kationen-Interstitials. Eine Wechselwirkung dieser Schicht mit dem Metall und dem Elektrolyten kann durch das Punkt Defekt Modell beschrieben werden [82–86]. Das Modell trägt zu einem besseren Verständnis der Passivfilm-Bildungskinetik sowie des Ladungstransportes im passiven Zustand bei und ist für diese Arbeit vor allem wegen seiner Anwendbarkeit auf  $\text{TiO}_2$ -Schichten relevant [85, 87, 88].





**Abb. 3.7:** Aufbau der elektrolytischen Doppelschicht an einer Metallelektrode mit zugehörigem Potentialverlauf[56, 76].

Zwei wichtige Defekte, die Anionen-Fehlstelle und das Kationen-Interstitial sowie deren Transport durchs Kristallgitter sind in Abb. 3.8 gezeigt. Im Falle von  $\text{TiO}_2$  können Anionen-Fehlstellen als Fehlstellen im Sauerstoffgitter angesehen werden. Dadurch hat eine Sauerstofffehlstelle einen Ladungszustand von  $+2$ , wodurch sich die n-halbleitende Charakteristik des Titandioxids erklären lässt, da durch das Entfernen eines Sauerstoffatoms dem  $\text{TiO}_2$ -Kristall wegen der Ladungsneutralität 2 Elektronen zugeführt werden müssen.



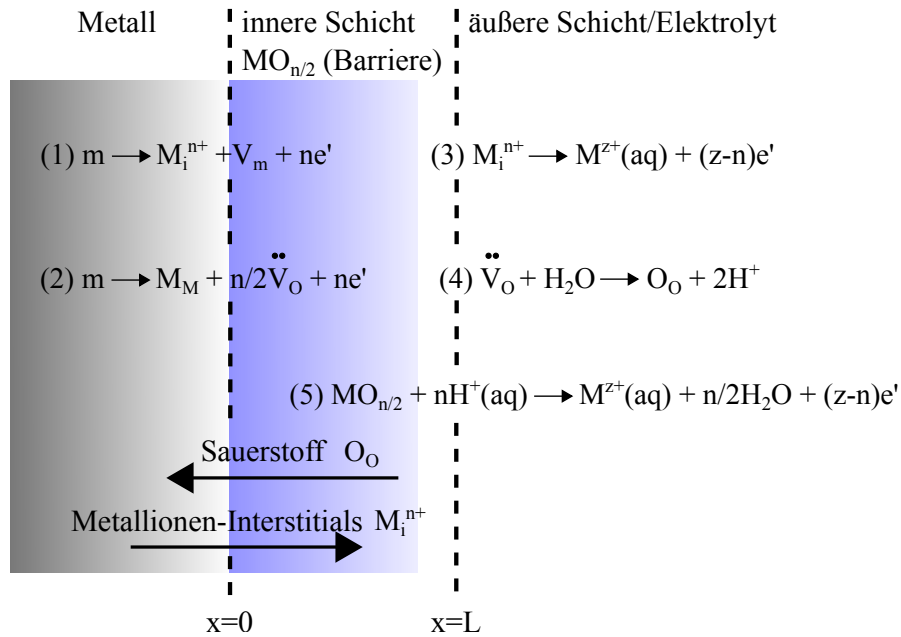
**Abb. 3.8:** Transport von Anionen-Fehlstellen (a) und Kationen-Interstitials (b) durchs Kristallgitter nach [78].

Das Punkt Defekt Modell geht im passiven Zustand von einem dynamischen Gleichgewicht der Passivschicht aus, d.h. die Schicht kann zwar an der Grenzfläche Schicht/Elektrolyt abgetragen werden, bildet sich aber im Gegenzug an der Grenzfläche Metall/Schicht neu aus, so dass die Dicke der Oxidschicht konstant bleibt, sich jedoch die Grenzfläche Metall/Schicht immer weiter in Richtung Substrat verschiebt, da dieses -wenn auch sehr langsam- korrodiert (Passivstromdichte). Der Transport von Sauerstofffehlstellen, sowie Metall-Interstitials spielt dabei eine wichtige Rolle. Die Grundlegenden Annahmen des Modells sind:

- Sauerstofftransport wird durch den Transport von Sauerstofffehlstellen beschrieben.
- Metallionentransport wird durch den Transport von Metallionen-Interstitials beschrieben.
- Metallionen-Interstitials ( $\text{M}_i^{n+}$ ) werden an der Grenzfläche Metall/Schicht ( $x = 0$ ) erzeugt und reagieren an der Grenzfläche Schicht/Elektrolyt ( $x = L$ ) ab, wodurch ein Transport vom Metall zum Elektrolyten erfolgt.
- Sauerstofffehlstellen ( $\ddot{\text{V}}_{\text{O}}$ ) werden an der Grenzfläche Metall/Schicht ( $x = 0$ ) erzeugt und reagieren an der Grenzfläche Schicht/Elektrolyt ( $x = L$ ) ab, wodurch ein

Transport vom Metall zum Elektrolyten erfolgt.

- Der Transport von Sauerstofffehlstellen und Metallionen-Interstitials ist unabhängig voneinander.

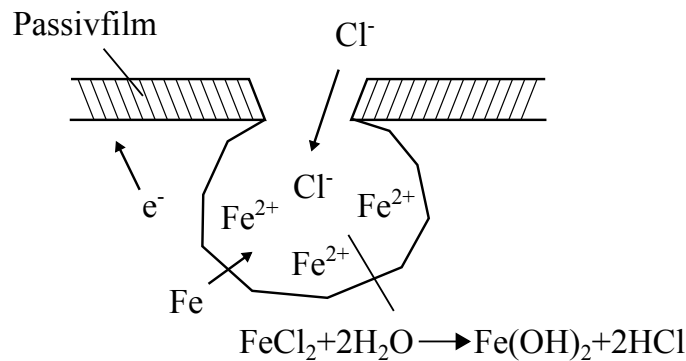


**Abb. 3.9:** Schema und grundlegende Reaktionen zum Punkt Defekt Modell [82]. Kröger-Vink Notation:  $m$  = Metallatom,  $M_M$  = Metallatom im Metalluntergitter,  $M_i$  = Metall-Interstitial,  $V_m$  = Fehlstelle innerhalb der Metallphase,  $\ddot{V}_O$  = Sauerstofffehlstelle,  $O_O$  = Sauerstoffatom im Sauerstoffuntergitter,  $M^{z+}(aq)$  Metallion in Lösung.

Während bei den Reaktionen (1),(3) und (4) in Abb. 3.9 das Kristallgitter der Oxidschicht in seinem Ausmaß unverändert bleibt, wird das Wachstum der Oxidschicht an der Grenzfläche Metall/Schicht durch Gleichung (2) und das Auflösen der Schicht an der Grenzfläche Schicht/Elektrolyt durch die Reaktion (5) beschrieben. Im Gleichgewichtsfall muss also Reaktion (5) durch Reaktion (2) kompensiert werden, was allerdings voraussetzt, dass zwischen den Reaktionen zum Erzeugen von Sauerstofffehlstellen und Abreagieren derselben (Reaktion (4)) Gleichgewicht herrschen muss. Schichtwachstum bzw. Schichtversagen kann durch den entsprechenden nicht-Gleichgewichtsfall beschrieben werden.

### 3.4.3 Lochfraß

An dieser Stelle soll auf eine spezielle Art von Korrosion, die Lochfraßkorrosion, eingegangen werden, welche vornehmlich bei passivierten Metallen auftritt. Auch der in dieser Arbeit verwendete Edelstahl X5CrNi18-10 neigt in Chlorid-haltigen Elektrolyten zum Lochfraß. Lochfraß tritt stets in Anwesenheit von aggressiven Anionen wie  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  auf, wobei den Chlorid-Ionen die größte Bedeutung zukommt, da sich diese sowohl durch ihre Ubiquität als auch in ihrer Eigenschaft als starke Lewis-Base auszeichnen [78].



**Abb. 3.10:** Lochfraß an einem lokal geschädigten Passivfilm [78]. Eine Anreicherung von positiven Ladungsträgern im Loch führt zu einer beschleunigten Diffusion von  $\text{Cl}^-$ -Ionen, welche mit Eisenkationen über die Bildung von  $\text{FeCl}_2$  zu  $\text{HCl}$  reagieren können, wodurch der pH Wert lokal stark ansteigt und die Korrosion beschleunigt wird.

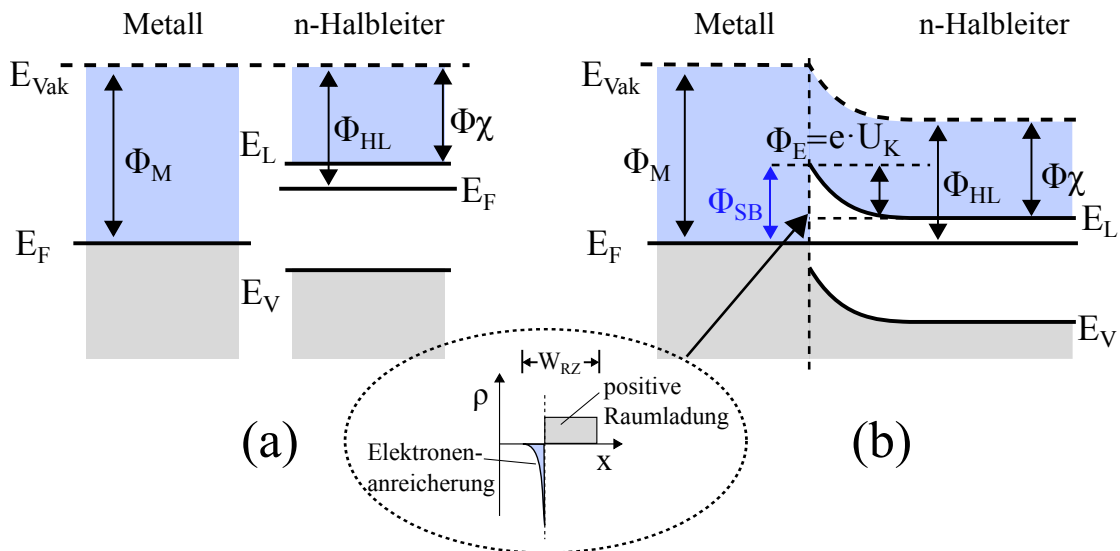
Generell führt das lokale Versagen einer Passivschicht zum Ausbilden einer Anode, an der sich die Korrosion begünstigt durch das hohe Kathoden/Anoden Verhältnis (Passivschicht fungiert als Kathode) mit hoher Geschwindigkeit vollzieht. Die Rolle der Chlorid-Ionen bei der lokalen Schädigung einer Passivschicht ist nicht vollends geklärt und es existieren verschiedenste Erklärungsansätze [82, 89, 90]. Ein wesentlicher Ansatz ist durch das Punkt Defekt Modell gegeben, wonach Chlorid-Ionen über Sauerstofffehlstellen zum Metallsubstrat diffundieren können und dort durch die Abschwächung von Bindungskräften eine lokale Auflösung des Metalls erwirken können. Verstärkt werden würde dieser Effekt durch ein nicht abgesättigtes Kondensat von Kationen-Fehlstellen an der Grenzfläche Metall/Oxidschicht und den damit verbundenen mechanischen Spannungen im Passivfilm [78, 82].

Sobald das Metall lokal dem Elektrolyten ausgesetzt ist, kommt es zur Metallauflösung. Aufgrund der Geometrie des entstandenen Hohlraums, der Schwerkraft und/oder einer porösen Deckschicht herrscht in der Kavität ein Überschuss an positiven Ladungsträgern, was eine Diffusion von Chlorid-Ionen zur Folge hat. Die Metallionen bilden mit den Chlorid-Ionen Metallchloride, die ihrerseits zu Metalloxiden und Salzsäure reagieren kön-

nen, wodurch sich der pH-Wert im Hohlraum erhöht und die Korrosionsgeschwindigkeit zunimmt.

### 3.5 Der Metall/Halbleiter Kontakt

Tritt ein Metall mit einem Halbleiter in Kontakt, so fließen solange Ladungsträger durch die Grenzschicht, bis sich die Fermi-Niveaus der beiden Materialien angeglichen haben. Die relative Lage der Fermi-Niveaus zueinander, also die Differenz der jeweiligen Austrittsarbeiten, entscheidet dabei, ob ein Ladungsträgerfluss vom Halbleiter in das Metall oder vom Metall in den Halbleiter stattfindet.



**Abb. 3.11:** Metall und n-Halbleiter (a) vor der Kontaktierung und (b) nach der Kontaktierung für den Fall  $\Phi_M > \Phi_{HL}$  nach [91]. Durch Bandverbiegung ( $\Phi_E = e \cdot U_K$ ) entsteht eine Schottky-Barriere  $\Phi_{SB}$  an der Grenzfläche Metall/n-Halbleiter. Die Ladungsdichte  $\rho$  innerhalb der Raumladungszone  $W_{RZ}$  ist im Bildzusatz gezeigt.

Betrachtet man den Kontakt Metall/n-Halbleiter für den Fall, dass die Austrittsarbeit des Metalls größer ist als die des n-Halbleiters ( $\Phi_M > \Phi_{HL}$ , s. Abb. 3.11), so fließen bis zum Angleichen der Fermi-Niveaus Elektronen vom Halbleiter ins Metall, wodurch an der Grenzfläche auf Seiten des Halbleiters eine Verarmung an quasifreien Elektronen (Majoritätsladungsträger) vorliegt und die Raumladungszone auf dieser Seite somit positiv geladen ist (*Verarmungsschicht*). Würde die Verarmung so stark sein, dass die Konzentration der Majoritätsladungsträger unter die der Minoritätsladungsträger fällt (im Falle des n-Halbleiters sind das Löcher  $h^+$ ), spräche man von einer *Inversionsschicht*. Durch das Angleichen der Fermi-Niveaus hat sich der Halbleiter gegenüber dem Metall um die

Kontaktspannung  $U_K$  positiv aufgeladen, somit sinken die Energieniveaus im Halbleiter um  $e \cdot U_K = \Phi_M - \Phi_{HL}$  ab. Da sich das Vakuumniveau  $E_{\text{Vak}}$  an der Grenzfläche nicht sprunghaft ändern kann und die Bandabstände sowie die Elektronenaffinität  $\Phi_\chi$  überall im Halbleiter gleich groß sein müssen, kommt es zu einer Bandverbiegung an der Grenzfläche Metall/n-Halbleiter, woraus eine den Elektronentransfer maßgeblich beeinflussende Energiebarriere resultiert (**Schottky-Kontakt**). Elektronen müssen für einen Fluss vom Metall zum Halbleiter die Schottky-Barriere

$$\Phi_{\text{SB}} = \Phi_M - \Phi_\chi \quad (3.45)$$

überwinden, für einen Fluss vom Halbleiter ins Metall die Energiebarriere  $\Phi_E = e \cdot U_K$ . Die Breite der Raumladungszone  $W_{\text{RZ}}$  ist wie bei einem P<sup>+</sup>N-Übergang ( $N_A \gg N_D$ ) gegeben als [92]:

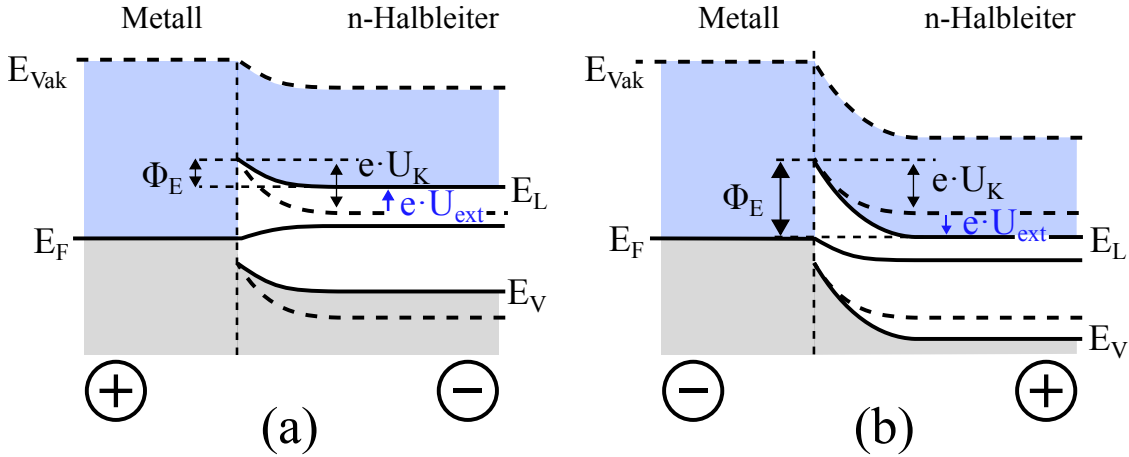
$$W_{\text{RZ}} = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_{r\text{HL}} \cdot U_K}{e \cdot N_D}} \quad (3.46)$$

mit  $\epsilon_0$  - elektrische Feldkonstante,  $\epsilon_{r\text{HL}}$  - relative Permittivität des Halbleiters,  $e$  - Elementarladung und  $N_D$  - Donatorendichte.

Wird an dem System Metall/n-Halbleiter eine äußere Spannung  $U_{\text{ext}}$  angelegt, so kann sich die Energiebarriere entweder vergrößern oder verkleinern (Abb. 3.12). Im Falle dass die Halbleiterseite positiv geschaltet wird (Sperrpolung), werden Leitungselektronen von der Grenzfläche weggezogen und die Energiebänder des Halbleiters sinken um den Betrag  $e \cdot U_{\text{ext}}$  weiter ab, wodurch sich die Energiebarriere vergrößert. Es ist kein Elektronenfluss vom Leitungsband des Halbleiters in Richtung Metall mehr möglich. Der Elektronenfluss vom Metall zum Halbleiter ist wegen der Schottky-Barriere auf ein Minimum, den sog. *Sperrstrom* reduziert. Wird hingegen die Halbleiterseite negativ geschaltet (Flusspolung), so wird die Energiebarriere um den Betrag  $e \cdot U_{\text{ext}}$  verkleinert. Es fließt ein mit der Spannung exponentiell anwachsender Elektronenstrom vom Halbleiter in Richtung Metall. Basierend auf dem Modell der thermischen Emission [93], wonach nur Elektronen mit ausreichend hoher thermischer Energie durch Überwinden der Potentialbarriere zum Stromfluss beitragen, kann die Strom-Spannung Beziehung ausgedrückt werden durch [94]:

$$I_{\text{HL} \rightarrow \text{M}} = A \cdot K \cdot T^2 \cdot e^{-\Phi_{\text{SB}}/k_B T} \cdot e^{e \cdot U_{\text{ext}}/nk_B T} \quad (3.47)$$

$A$  ist dabei die Fläche der Grenzschicht und  $K = \frac{4\pi \cdot e \cdot m_e^* k_B^2}{h^3}$  die *Richardson-Konstante*, wobei  $m_e^*$  die effektive Masse der Elektronen ist. Der Faktor  $n$  berücksichtigt dabei die Abweichung vom idealen Diodenverhalten, typische Werte liegen zwischen 1 und 2, wobei sich der Schottky-Kontakt für  $n = 1$  wie eine ideale Diode verhält.



**Abb. 3.12:** (a) Flusspolung und (b) Sperrpolung an einem Schottky-Kontakt zwischen einem Metall und einem n-Halbleiter nach [91]. Bei der Flusspolung wird die Energiebarriere verkleinert  $\Phi_E = e \cdot (U_K - U_{\text{ext}})$ , bei der Sperrpolung vergrößert  $\Phi_E = e \cdot (U_K + U_{\text{ext}})$ .

Betrachtet man den Kontakt Metall/n-Halbleiter für den Fall, dass die Austrittsarbeit des Metalls kleiner ist als die des n-Halbleiters ( $\Phi_M < \Phi_{\text{HL}}$ ), so diffundieren Elektronen vom Metall in den Halbleiter und es kommt an der unmittelbaren Grenzschicht des Halbleiters zum Metall (Raumladungszone) zu einer Ladungsträgeranreicherung; es bildet sich eine sog. *Akkumulationsschicht* und man spricht von einem **ohmschen Kontakt**. Die potentielle Energie der Elektronen des Halbleiters hat sich erhöht und weitere Diffusion von Elektronen vom Metall in den Halbleiter wird verhindert. Durch das Anlegen einer äußeren Spannung ist ein Elektronentransfer -unabhängig von der gewählten Polarität- zwischen Metall und Halbleiter möglich, fließen Elektronen vom Halbleiter ins Metall, so haben diese keine Energiebarriere zu überwinden [54, 91].

### 3.6 Die Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt

Beim Kontakt zwischen Halbleiter und Elektrolyt kommt es wie beim Kontakt Halbleiter/Metall zu einem Angleichen der Fermi-Niveaus über einen Ladungstransfer durch die Grenzfläche des Systems. Das Fermi-Niveau im Elektrolyten kann dabei als elektrochemisches Potential der Elektronen des dominierenden Redoxpaares verstanden werden

[79]:

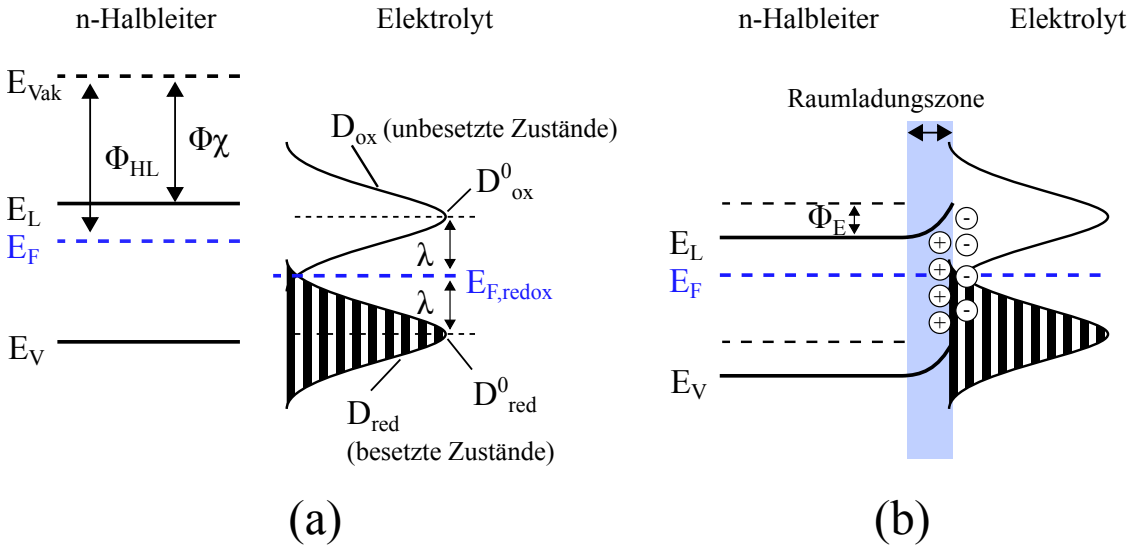
$$E_{F,\text{redox}} = \mu_{e,\text{redox}} = \mu_{e,\text{redox}}^0 + k_B T \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}} \quad (3.48)$$

mit  $C_{\text{ox}}$  bzw.  $C_{\text{red}}$  als Konzentration der oxidierten respektive reduzierten Spezies. Aufgrund von Fluktuationen in der Solvathülle der Redoxmoleküle kommt es nach Gerischer [79, 95] zu einer gaußförmigen Energieverteilung, wobei besetzte Zustände durch  $D_{\text{red}}$  und unbesetzte durch  $D_{\text{ox}}$  berücksichtigt werden.

$$D_{\text{ox}} = D_{\text{ox}}^0 \exp \left( -\frac{(E - E_{F,\text{redox}} - \lambda)^2}{4k_B T \lambda} \right) \quad (3.49)$$

$$D_{\text{red}} = D_{\text{red}}^0 \exp \left( -\frac{(E - E_{F,\text{redox}} + \lambda)^2}{4k_B T \lambda} \right) \quad (3.50)$$

$D_{\text{ox}}^0$  und  $D_{\text{red}}^0$  sind die Maxima der beiden Verteilungen,  $\lambda = D_{\text{ox}}^0 - E_{F,\text{redox}} = E_{F,\text{redox}} - D_{\text{red}}^0$  ist die sogenannte *Reorientierungsenergie*, welche die Stärke der Wechselwirkung der Moleküle mit dem Lösungsmittel beschreibt. Den Verteilungen wird das Franck-Condon-Prinzip zugrunde gelegt [96], d.h. der Ladungstransfer einer Redoxreaktion läuft viel schneller ab als die Schwingungen der Moleküle und der Solvathülle.



**Abb. 3.13:** Phasengrenze n-Halbleiter/Elektrolyt nach [79]: (a) vor Kontakt und (b) nach Kontakt. Durch Angleichen der Fermi-Niveaus kommt es an der Grenzfläche zu einer Bandverbiegung des Halbleiters, es entsteht eine Raumladungszone.

Liegt das Fermi-Niveau der Lösung unterhalb dem eines n-Halbleiters, so fließen Elek-



tronen vom Halbleiter in die Lösung (Abb. 3.13). An der Grenzfläche resultiert daraus -wie beim Halbleiter/Metall Kontakt- eine Bandverbiegung auf Seiten des Halbleiters, bedingt durch das Entstehen einer Raumladungszone. Elektronen im Leitungsband tendieren daher dazu, niedrigere Energieniveaus im Inneren des Halbleiters (außerhalb der Raumladungszone) zu besetzen, Löcher des Valenzbandes besetzen eher grenzflächen-nahe Zustände. Durch Anlegen einer äußeren Spannung kann die Energiebarriere  $\Phi_E$  vergrößert (Pluspol am Halbleiter) oder verkleinert (Minuspol am Halbleiter) werden. Das Potential, bei dem die Energiebarriere nicht mehr existiert, die Bänder also nicht verbogen sind, wird *Flachbandpotential*  $E_{fb}$  genannt:

$$-\Phi_E = E - E_{fb} \quad (3.51)$$

Die Kapazität der Raumladungszone  $C_{RZ}$  ist mit dem äußeren Potential  $E$  über die Mott-Schottky Gleichung verknüpft:

$$\frac{1}{C_{RZ}^2} = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon_{rHL}N_D A^2} \left( E - E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (3.52)$$

An die Raumladungszone schließt die Helmholtz-Doppelschicht an, so dass bei einem Ladungsdurchtritt vom Halbleiter in den Elektrolyten zusätzlich zu  $\Phi_E$  ein weiterer Potentialgradient berücksichtigt werden muss. Da die Helmholtz-Doppelschicht in der Regel viel kleiner ist als die Raumladungszone, ist die Kapazität der Doppelschicht dementsprechend dominierend ( $C_{DS} \gg C_{RZ}$ ) [54, 79]. Bezüglich der Kapazität, lässt sich die Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt unter Berücksichtigung der Raumladungszone und der Helmholtz-Doppelschicht mit zwei seriell geschalteten Kondensatoren beschreiben:

$$\frac{1}{C_{ges}} = \frac{1}{C_{RZ}} + \frac{1}{C_{DS}} \approx \frac{1}{C_{RZ}} \quad (3.53)$$

Diese Approximation ist in Hinblick auf spätere Mott-Schottky Messungen wichtig, da nur die Gesamtkapazität  $C_{ges}$  des Systems gemessen werden kann, große Kapazitäten demnach jedoch kaum Einfluss auf die Mott-Schottky Gleichung nehmen.

### 3.6.1 Der Halbleiter unter Beleuchtung

Wird die Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt beleuchtet, so sind für die eintreffenden Photonen drei Anregungsmechanismen möglich [76]:

- Anregung eines Elektronendonors im Elektrolyten



Ein Elektron einer reduzierten Komponente Red eines Redoxsystems wird von dem obersten besetzten Orbital durch Lichtabsorption auf ein höheres Energieniveau gehoben. Liegt der Zustand  $E_{\text{F,redox}} + h\nu$  höher als die Unterkante des Leitungsbandes  $E_{\text{L}}$ , so kann das Elektron in den Halbleiter übertreten.

- Anregung eines Elektronenakzeptors im Elektrolyten



Ein Elektron einer oxidierten Komponente Ox eines Redoxsystems wird von einem tieferen Zustand auf ein unbesetztes Niveau angehoben. Ist  $E_{\text{F,redox}} - h\nu < E_{\text{V}}$ , so kann eine Defektelektronen-Injektion in das Valenzband des Halbleiters stattfinden.

- Anregung des elektronischen Systems des Halbleiters

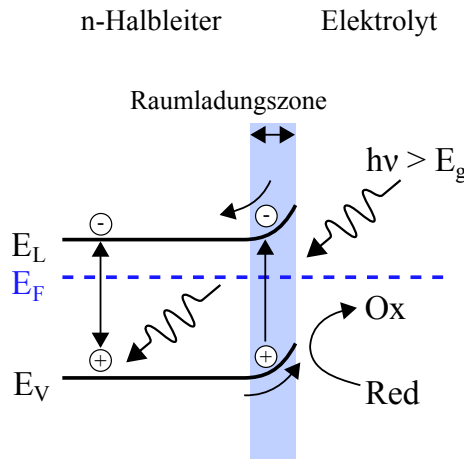


Elektronen des Halbleiters können in höhere Zustände gehoben werden. Es kann ein Elektron-Loch-Paar gebildet werden, indem ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben wird.

Betrachtet man den letzten Punkt für den Fall, dass ein Elektron-Loch-Paar innerhalb der Raumladungszone erzeugt wird, so kann dieses effektiv getrennt werden, indem sich das angehobene Elektron ins Innere des Halbleiters bewegt, während das Loch an der Grenzschicht zum Elektrolyten eine Oxidation einer reduzierten Komponente des Redoxsystems bewirken kann (Abb. 3.14). Durch Wanderung der Ladungsträger im elektrischen Feld der Raumladungszone können Raumladungen teilweise kompensiert und die Bandverbiegung dadurch abgeschwächt werden. Im Inneren des Halbleiters kann Rekombination von Elektronen und Löchern stattfinden.

### 3.6.2 Photokathodischer Korrosionsschutz

Photokathodischer Korrosionsschutz basiert auf der grundlegenden Idee, Opferanoden durch Photoanoden zu ersetzen, welche unter Beleuchtung in der Lage sind, mittels Elektronentransfer das zu schützende Metall auf ein Potential unterhalb seines Korrosi-



**Abb. 3.14:** Phasengrenze n-Halbleiter/Elektrolyt unter Beleuchtung nach [79]: Ein an der Halbleiteroberfläche erzeugtes Elektron-Loch-Paar kann innerhalb der Raumladungszone durch den Potentialgradienten getrennt werden. Elektronen bewegen sich ins Innere des Halbleiters, während Löcher an der Grenzschicht durch Oxidation einer reduzierten Spezies ( $\text{Red} \rightarrow \text{Ox}$ ) im Elektrolyten abreagieren.

onspontentials zu bringen, ohne dabei selbst verbraucht zu werden [50, 97–100]. Geeignete Photoanoden sind n-Halbleiter wie  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{ZnO}$ . Wird durch Absorption eines Photons ( $h\nu > E_g$ ) ein Elektron-Loch-Paar innerhalb der Raumladungszone des Halbleiters erzeugt, so erfolgt eine Ladungstrennung aufgrund der oberflächennahen Bandverbiegung. Elektronen bewegen sich ins Innere des Halbleiters und können bei einem Kontakt mit einem Metall dieses durch Elektroneninjektion kathodisch polarisieren, wodurch ein Korrosionsschutz, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, gegeben ist. Da das System Metall-Photoanode eine elektrochemische Zelle darstellt, muss an der Photoanode eine dementsprechende anodische Reaktion stattfinden. Dies geschieht durch Oxidation von Wasser oder reduzierten Spezies im Elektrolyten über photogenerierte Löcher, die sich nach der Ladungstrennung in Richtung Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche bewegt haben (Abb. 3.14). Dass die Oxidation über photogenerierte Löcher und nicht über Elektronen geschieht, ist entscheidend, denn nur so findet keine Zersetzung des Halbleiters statt und die Photoanode bleibt im Unterschied zu konventionellen Opferanoden unverbraucht.



## Kapitel 4

# Herstellungsmethoden

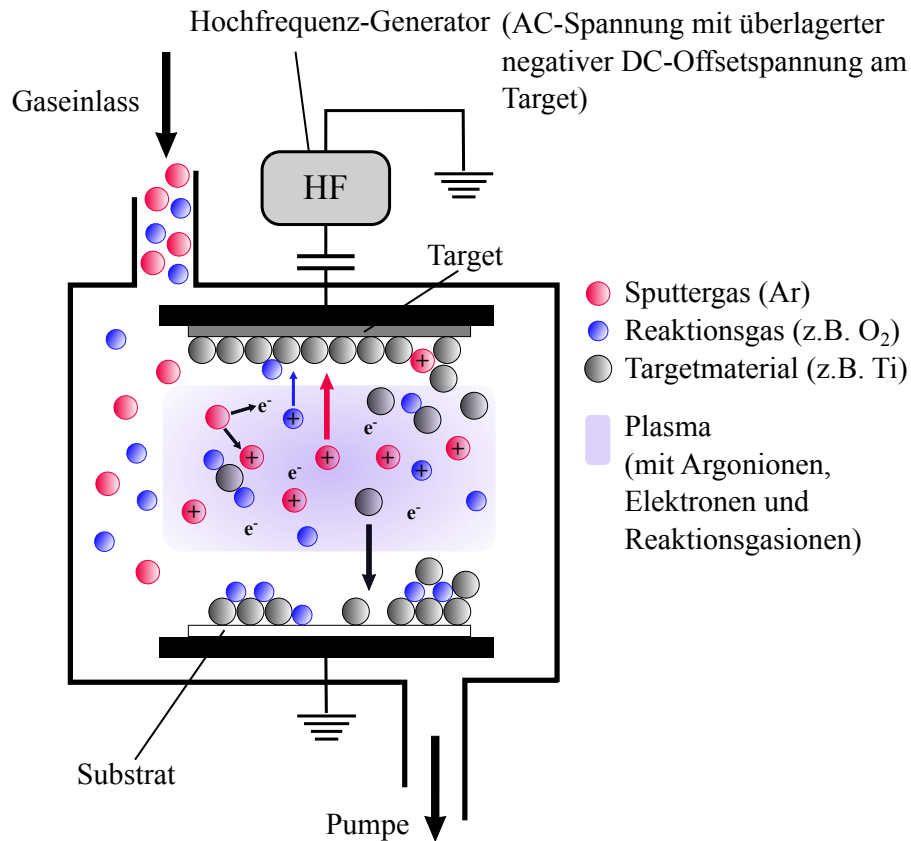
### 4.1 Reaktives RF-Sputtern

Das grundlegende Prinzip beim Sputtern besteht darin, das Material eines Targets durch Beschuss mit energiereichen Gasionen zu zerstäuben (engl. *sputtering*). Durch Abscheidung auf einem Substrat kann ein kontrollierter Beschichtungsprozess realisiert werden. Beim reaktiven Sputtern wird zusätzlich zum Sputtergas ein Reaktionsgas (meist  $O_2$  oder  $N_2$ ) zur Verfügung gestellt, das mit dem zerstäubten Material reagieren und als chemische Verbindung (Oxide, Nitride, Oxinitride) auf dem Substrat abgeschieden werden kann.

In Abb. 4.1 ist schematisch der Beschichtungsprozess mittels reaktivem RF-Sputtern (engl. *radio frequency*) gezeigt. Zunächst wird das Sputtergas (Ar) zusammen mit dem Reaktionsgas ( $O_2$ ) in den Rezipienten eingelassen. Gasfluss und Kammerdruck können während des gesamten Prozesses über einen Gas-Massendurchflussregler und ein Pumpsystem eingestellt und gesteuert werden. Mittels eines Hochfrequenz-Generators wird zwischen Target und Substrat ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld angelegt. In diesem Feld werden Ionen und Elektronen der Gasatome<sup>4</sup> abwechselnd in entgegengesetzte Richtungen beschleunigt. Ist die Frequenz des Wechselfeldes hinreichend groß, können die Ionen aufgrund ihrer Trägheit dem Feld nicht mehr folgen. Durch die Oszillationsbewegung der Elektronen kommt es jedoch zu Stößen mit Gasatomen, wodurch diese ionisiert werden und ein Plasma zwischen Target und Substrat entsteht. Die positiven Gasionen (hauptsächlich Argon) werden durch eine am Target angelegte negative Gleichspannung, die der Wechselspannung überlagert ist, zum Target hin beschleunigt. Dort stoßen sie mit den Targetatomen, wodurch einzelne Atome, Moleküle und Cluster aus

---

<sup>4</sup>Aufgrund der kosmischen Hintergrundstrahlung liegt ein sehr geringer Teil der Gasatome bereits ionisiert vor.

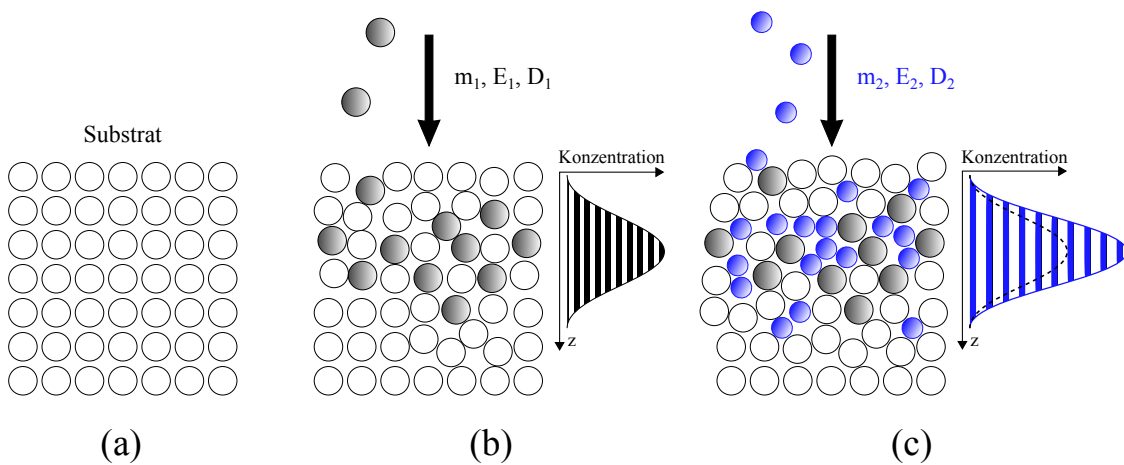


**Abb. 4.1:** Reaktives RF-Sputtern (schematische Darstellung). Durch ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld erzeugte Gasionen werden über eine negative Gleichspannung zum Target hin beschleunigt. Zerstäubtes Targetmaterial wird als chemische Verbindung mit dem Reaktionsgas am Substrat abgeschieden.

dem Target herausgelöst werden. Das zerstäubte Targetmaterial bewegt sich aufgrund seiner kinetischen Energie in alle Richtungen. Trifft es auf das dem Target gegenüberliegende Substrat, kommt es durch Kondensation bzw. Resublimation zur Materialabscheidung. Die chemische Verbindung mit dem Reaktionsgas kann entweder am Target, an der Substratoberfläche oder während der Bewegung vom Target zum Substrat erfolgen. Dadurch dass das Reaktionsgas wie das Sputtergas teilweise ionisiert ist, ist die Reaktionswahrscheinlichkeit zusätzlich erhöht. Die Stöchiometrie der Verbindung und damit die Schichteigenschaften lassen sich maßgeblich durch die Menge des zur Verfügung gestellten Reaktionsgases beeinflussen. Somit sind Gasfluss und Kammerdruck neben der eingekoppelten elektrischen Leistung wichtige Prozessparameter beim reaktiven Sputtern. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Prozessparameter zum Herstellen dünner  $TiO_2$ -Schichten werden in Abschnitt 6.1.1 erläutert.

## 4.2 Sequentielle Ionenimplantation

Im Allgemeinen wird bei der Ionenimplantation ein zu implantierendes Substrat mit Ionen eines bestimmten Elements mit definierter Energie und Dosis (Fluenz) bestrahlt. Die Wechselwirkung der Ionen mit den Atomen des Substrats beruht im Wesentlichen auf zwei Arten von Stoßprozessen: Unelastische Stöße mit Elektronen (elektronische Abbremsung) und elastische Kernstöße (nukleare Abbremsung). Die Stärke der Abbremsung und damit die Reichweiteverteilung der Ionen hängt von der Energie und Kernladungszahl der Ionen und den Eigenschaften des Substrats ab. Für eine detaillierte Beschreibung wird auf [56, 101, 102] verwiesen.



**Abb. 4.2:** Sequentielle Ionenimplantation (schematische Darstellung). In einem ersten Implantationsschritt (b) wird ein Element der Masse  $m_1$  mit der Energie  $E_1$  und der Fluenz  $D_1$  in das Substrat implantiert. Bei der nachfolgenden Implantation des zweiten Elements (Masse  $m_2$ ) wird die Implantationsenergie  $E_2$  so angepasst, dass die Maxima der Reichweiteverteilung der Ionen überlappen.

Durch die sequentielle Ionenimplantation können über mehrere, aufeinanderfolgende Implantationsschritte verschiedene Elemente mit definierter Konzentration in ein Wirtsmaterial oberflächennah eingebracht werden. Über die Variation der Implantationsenergie kann das Tiefenprofil der Ionenkonzentration eingestellt werden. Dabei können die Energien der einzelnen Implantationen so aufeinander abgestimmt werden, dass die Maxima der Reichweiteverteilungen der Ionen überlappen (Abb. 4.2) und eine Anpassung der Konzentrationsverhältnisse über die jeweilige Implantationsdosis geregelt werden kann. Eine Synthese des implantierten Materials kann mittels eines anschließenden thermischen Ausheilprozesses erfolgen.





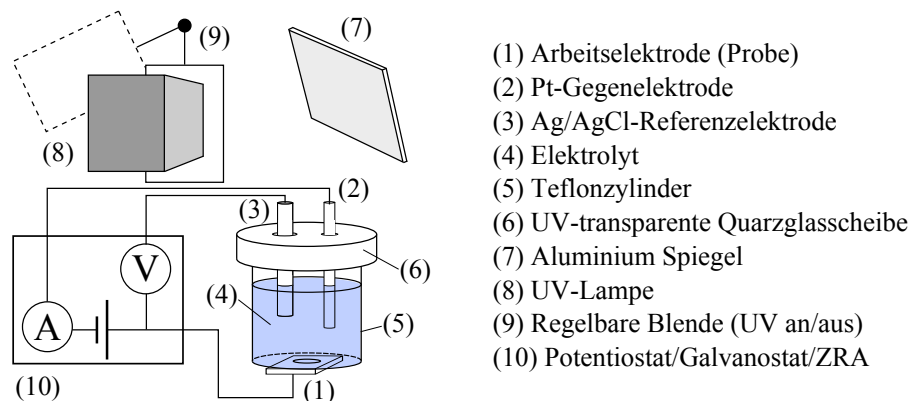
## Kapitel 5

# Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden dargestellt, die zur elektrochemischen Charakterisierung und zur qualitativen sowie quantitativen Beurteilung des Korrosionsverhaltens verschieden modifizierter X5CrNi18-10 Oberflächen verwendet wurden.

### 5.1 Grundlegender Messaufbau

Für alle elektrochemischen Messungen wurde der Messaufbau, wie er in Abb. 5.1 gezeigt ist, verwendet.



**Abb. 5.1:** Messaufbau für elektrochemische Experimente. Dreielektrodenanordnung mit optionaler UV-Beleuchtung der Probe.

Als eigentliche Korrosionsmesszelle wurde ein oben geöffneter Teflonzylinder mit einem Rundloch am Boden konstruiert, an das von unten die zu vermessende Probe, über einen Nitrilkautschukring abgedichtet, angepresst und rückseitig elektrisch kontaktiert werden kann. Diese Konstruktion erlaubt es, dass nur ein definierter Bereich der Probenober-

fläche ( $0,196 \text{ cm}^2$ ) mit dem Elektrolyten (110 ml 0,5 M NaCl) in Kontakt steht, während andere Probenbereiche, vor allem die elektrische Kontaktierung von diesem isoliert sind. Über Aufnahmebohrungen in einer UV-durchlässigen Glasabdeckung kann eine Referenz- und Gegenelektrode installiert werden. Für die in dieser Arbeit gemachten Experimente wurde eine Ag/AgCl-Elektrode als Referenz und ein Platindraht ( $A = 0,552 \text{ cm}^2$ ) als Gegenelektrode verwendet. Das System stellt mit der Probe als Arbeitselektrode eine typische Dreielektrodenanordnung dar, d.h. die an der Probe angelegten Potentiale haben stets die Referenzelektrode als Bezugspunkt, wobei elektrische Ströme nur zwischen Probe und Gegenelektrode fließen. Das Messen bzw. Anlegen und Variieren der Spannungen und Ströme gelingt durch einen Potentiostat „Interface 1000“ der Firma *Gamry Instruments*. Dieser kann als Potentiostat, Galvanostat oder als Null-Ohm Amperemeter (engl. *zero resistance ammeter*, ZRA) fungieren. Durch das Gerät können sowohl stabile Gleichspannungen zur potentiodynamischen Polarisierung, als auch Wechselspannungen in einem weiten Frequenzbereich von 1  $\mu\text{Hz}$  bis 1 MHz, wie sie für Messungen zur Impedanzspektroskopie gefordert sind, realisiert werden. Wird das Gerät als ZRA genutzt, ist eine sehr genaue Strommessung, auch von äußerst niedrigen Strömen, möglich. Die Messgenauigkeit liegt bei 5 pA. Über eine 200 W Quecksilberdampfampe der Firma Oriel und einen Aluminium Spiegel kann die Probenoberfläche während des Experiments optional mit UV-Licht bestrahlt werden. Eine motorisierte und programmgesteuerte Blende erlaubt es dabei, die Beleuchtung zeitlich zu takten.

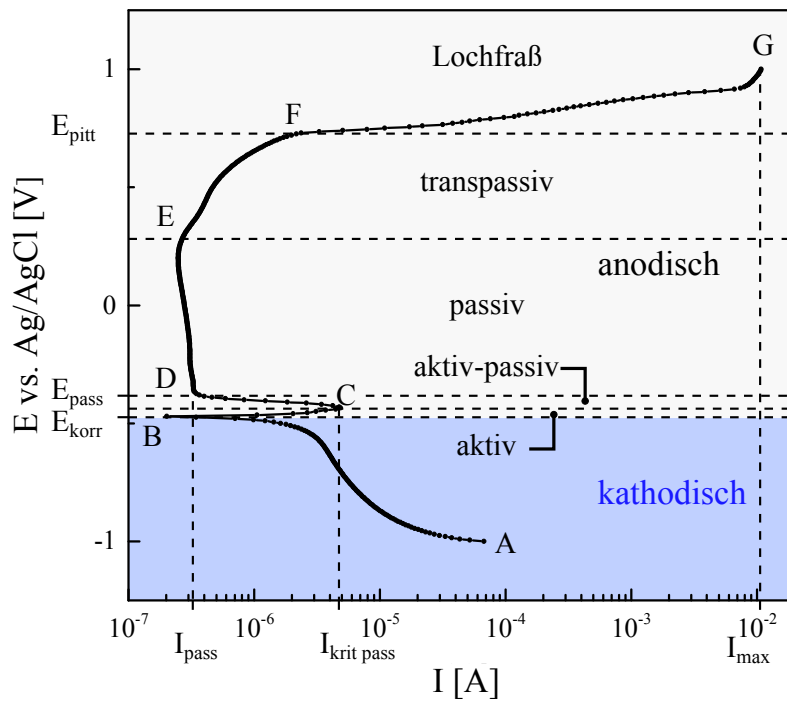
### 5.2 Potentiodynamische Polarisierung

Bei der potentiodynamischen Polarisationsmessung (engl. *potentiodynamic polarization scan*, PPS) wird die Probe über eine externe, sich zeitlich gleichmäßig ändernde Spannung mehr oder weniger stark kathodisch bzw. anodisch polarisiert. Der für jedes Spannungsintervall (5 mV/s) gemessene Strom gibt dabei Aufschluss über die Stärke der jeweils vorherrschenden kathodischen bzw. anodischen Reaktionen. Wird die Spannung gegen den Logarithmus des Stroms aufgetragen (Evans-Diagramm), so lässt sich die Strom-Spannungskurve für typische Korrosionsvorgänge in charakteristische Bereiche unterteilen [103], wie es am Beispiel einer in dieser Arbeit vermessenen, nicht beschichteten X5CrNi18-10 Probe in Abb. 5.2 gezeigt ist.

Wird die Probe beginnend am Punkt A durch das Anlegen von -1 V zunächst kathodisch polarisiert, so lässt sich der dabei fließende Strom hauptsächlich auf Sauerstoffreduktion zurückführen (Gl. 3.28), wie es bei Korrosionsvorgängen in neutralen Salzlösungen zu erwarten ist (vgl. Abschnitt 3.1.4). Wird die Spannung in positiver Richtung erhöht,

so nimmt der Strom solange ab, bis er bei Punkt B einen Minimalwert erreicht. Das Potential an diesem Punkt wird als Korrosionspotential ( $E_{\text{kor}})$  bezeichnet, da sich für diesen Wert ein dynamisches Gleichgewicht zwischen an der Probenoberfläche ablaufenden anodischen und kathodischen Teilreaktionen einstellt. Bei weiterer Erhöhung der Spannung beginnt die aktive Metallauflösung (Regime B→C), die Probe ist nun anodisch polarisiert. Handelt es sich wie bei X5CrNi18-10 um ein passivierbares Metall, so setzt ab Punkt C mit Erreichen des kritischen Passivierungsstroms  $I_{\text{krit pass}}$  ein mit dem Aufbau einer Passivschicht verbundener aktiv-passiv-Übergang ein. Bei Punkt D ist der Passivfilm vollständig ausgebildet, das zugehörige Potential trägt die Bezeichnung Passivierungspotential  $E_{\text{pass}}$  oder Flade-Potential, der verbliebene Reststrom  $I_{\text{pass}}$  ist spannungsunabhängig und wird nur durch Diffusion durch den Film bestimmt. Erreicht das Potential einen kritischen Wert (Punkt E), so setzt ein Auflösen des Passivfilms ein, der messbare Strom steigt an und die Probe befindet sich im transpassiven Bereich. Neigt das Material zu Lochfraß (engl. *pitting*), so zeigt sich dies durch einen rapide ansteigenden Strom mit Erreichen einer bestimmten Spannung  $E_{\text{pitt}}$  (Punkt F). Bei Spannungen von etwa +1 V vs. Ag/AgCl ( $\cong$  +1,2 V vs. Normal-Wasserstoffelektrode, NHE) setzt zudem Sauerstoffentwicklung ein [78], ein Prozess der als Umkehrreaktion zur Sauerstoffreduktion verstanden werden kann. Am Punkt G ist die Messung mit Erreichen von +1 V zu Ende. Der hier fließende Strom stellt zumeist den höchsten Wert der gesamten Messung dar und wird daher als Maximalstrom  $I_{\text{max}}$  bezeichnet.

Bei passivierbaren Metallen ist die Voraussetzung für ein Bestimmen des Korrosionsstroms nach der Tafelvariante (vgl. Abschnitt 3.2.3), nämlich ein bei  $E_{\text{kor}}$  über mindestens eineinhalb Stromdekaden linearer Verlauf der Strom-Spannungskurve im Evans-Diagramm, oft nicht gegeben. Jedoch können andere wichtige Größen entweder direkt dem Evans-Diagramm entnommen ( $E_{\text{kor}}$ ,  $E_{\text{pitt}}$ ,  $I_{\text{pass}}$ , etc.) oder berechnet werden (z.B. die im anodischen Bereich umgesetzte Ladung durch Integration des Stroms über die Zeit), wodurch eine quantitative Beurteilung von Korrosionsvorgängen erfolgen kann. Die potentiodynamische Polarisationsmessung kann als Standardmessmethode innerhalb der Korrosionsforschung angesehen werden, von ihr wird in zahlreichen Veröffentlichungen Gebrauch gemacht [46, 104–107].



**Abb. 5.2:** Potentiodynamische Polarisationsmessung an X5CrNi18-10 in 0,5 M NaCl Lösung. Bei kathodischer Polarisation A→B wird der Strom maßgeblich durch Sauerstoffreduktion bestimmt, bei anodischer Polarisation B→G durch anodische Metallauflösung. Die Grenze beider Bereiche ist durch das Korrosionspotential  $E_{\text{korr}}$  am Punkt B gegeben. Charakteristische Kurvenverläufe und -punkte werden eingehend im Text erläutert.

## 5.3 Null-Ohm Strommessung (ZRA)

### 5.3.1 Galvanische Korrosion

Galvanische Korrosionsvorgänge können im Experiment untersucht werden, indem die an dem Korrosionsvorgang beteiligten Materialien über den Potentiostaten, fungierend als Null-Ohm Amperemeter, in elektrischen Kontakt gebracht werden. Ein Material wird dabei als Arbeitselektrode, das andere als Gegenelektrode geschaltet. Der zwischen beiden Materialien fließende elektrische Strom, getrieben durch die Differenz der beiden elektrochemischen Potentiale sowie dem Flächenverhältnis beider Elektroden im Elektrolyten, wird über die Zeit gemessen. Um die an der unedleren Elektrode korrodierte Stoffmenge zu bestimmen, muss die den Korrosionsvorgang dominierende anodische Reaktion bekannt sein. Im Falle der Korrosion von Eisen kann der gemessene elektrische Strom mit dem ionischen Korrosionsstrom über den Faktor 2 korrelieren, da für jedes an der unedleren Elektrode in Lösung gehende Eisenatom zwei Elektronen an der edleren Elektrode umgesetzt werden (vorausgesetzt, Eisen geht ausschließlich als  $\text{Fe}^{2+}$  in Lösung). Für die in dieser Arbeit gemachten Experimente zur galvanischen Korrosion zwischen X5CrNi18-10 und CFK wurde bei dem in Abb. 5.1 gezeigten Messaufbau die Pt-Gegenelektrode durch eine CFK-Elektrode ersetzt.

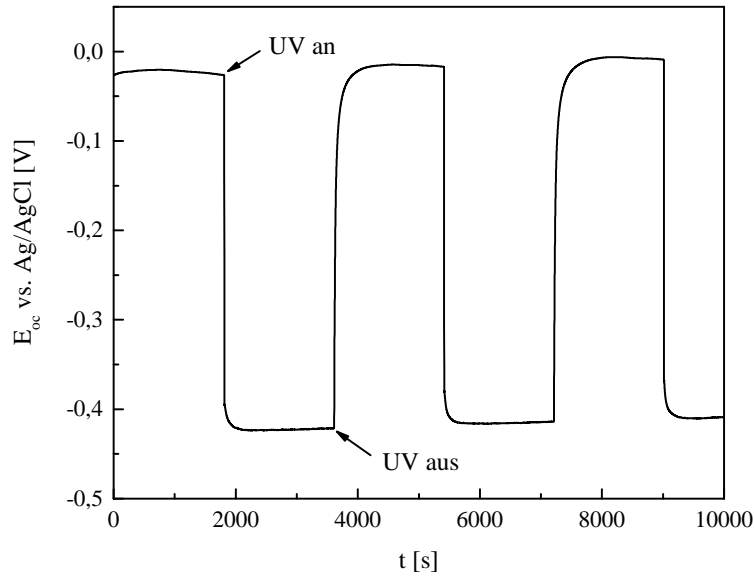
### 5.3.2 Photostrom

Der für photokathodischen Korrosionsschutz an einem belichteten Halbleiter generierte Photostrom kann ebenfalls durch die Null-Ohm Strommessung bestimmt werden. Als Gegenelektrode wird die chemisch inerte Pt-Elektrode, als Arbeitselektrode der beleuchtete Halbleiter verwendet. Die an der Arbeitselektrode generierten Elektronen fließen zur Pt-Elektrode um dort kathodisch zu reagieren, der Elektronenstrom wird mithilfe des ZRA gemessen.

## 5.4 Messung des Ruhepotentials

Das Ruhepotential  $E_{oc}$  kann in Abwesenheit äußerer Ströme bei geöffnetem Stromkreis (engl. *open-circuit*, oc) mithilfe der Referenzelektrode gemessen werden. Dabei wird die Gegenelektrode aus der Messzelle entfernt und über die Zeit das sich an der Arbeitselektrode einstellende Potential gegenüber der Ag/AgCl-Referenzelektrode bis zum Erreichen eines stabilen Zustands gemessen. Im Falle der photoaktiven  $\text{TiO}_2$ -Beschichtungen kann die Änderung des Ruhepotentials bei UV-Beleuchtung sowie das Rücklaufverhalten nach

Abschalten des UV-Lichts gemessen werden, indem mithilfe der Blendensteuerung die UV-Beleuchtung für ein gewisses Zeitintervall (1800 s) über mehrere Zyklen ein- und ausgeschaltet wird.



**Abb. 5.3:** Änderung des Ruhepotentials  $E_{oc}$  am Beispiel einer mit 70 nm  $\text{TiO}_2$  beschichteten X5CrNi18-10 Probe bei UV-Beleuchtung.

## 5.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine nicht-destruktive Messmethode, die es ermöglicht, zahlreiche Informationen über die Grenzschicht Probe/Elektrolyt sowie über die Qualität etwaiger Beschichtungen zu erhalten. Dabei wird eine Wechselspannung  $U(t)$  mit geringer Amplitude (wenige mV) und variierender Frequenz an die Phasengrenze angelegt und der resultierende Strom  $I(t)$  gemessen. Bei geringen Amplituden ist der Strom bis auf eine Phasenverschiebung  $\phi$  proportional zur angelegten Spannung [108]. Die anregende Spannung

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad (5.1)$$

und die Stromantwort des Systems

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (5.2)$$

lassen sich mithilfe der Eulerschen Formel als komplexe Funktionen darstellen:

$$U(t) = U_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (5.3)$$

$$I(t) = I_0 \cdot e^{i(\omega t - \phi)} \quad (5.4)$$

Die Impedanz des Systems ist das Verhältnis:

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)} = Z_0 \cdot e^{i\phi} = \underbrace{Z'(\omega)}_{\text{Realteil}} + i \underbrace{Z''(\omega)}_{\text{Imaginärteil}} \quad (5.5)$$

Somit lässt sich die Impedanz in Abhängigkeit der Frequenz der angelegten Spannung bestimmen. Dadurch kann über einen größeren Frequenzbereich ein Impedanzspektrum aufgezeichnet werden.

Für die in dieser Arbeit gemachten Messungen wurde ein Frequenzbereich von 100 mHz bis 1 MHz und eine Anregungsamplitude von 5 mV vs. Ag/AgCl gewählt. Da verschiedene Elektrodenprozesse unterschiedliche Beiträge zur gesamten Impedanz liefern, gelingt der Rückschluss auf charakteristische elektrochemische Größen des Systems dadurch, dass in einem Ersatzschaltbild jede Elektrodenreaktion durch passende elektrische Elemente (Widerstand, Kondensator, etc.) dargestellt wird und die Parameter dieser Schaltelemente solange variiert werden, bis das simulierte Impedanzspektrum des Ersatzschaltbildes mit dem gemessenen übereinstimmt. Der ohmsche Charakter des Ionenleitenden Elektrolyten lässt sich so z.B. durch einen seriell geschalteten ohmschen Widerstand  $R_L$  beschreiben. Die durch Ladungsausgleich zwischen Lösung und Elektrodenoberfläche bedingte Anordnung der Ionen an der Elektrodengrenzfläche kann als das Laden bzw. Entladen eines Kondensators verstanden werden, die gebildete elektrolytische Doppelschicht lässt sich also durch einen Kondensator  $C_{DS}$  darstellen. Elektronentransferprozesse zwischen der Elektrode und Redox-Spezies im Elektrolyten werden durch einen, zum Kondensator parallel geschalteten ohmschen Widerstand  $R_{DS}$  berücksichtigt [79]. In Summe ergibt sich also ein einfaches Ersatzschaltbild (Abb. 5.4), das ein System, wie z.B. Eisenelektrode/Elektrolyt simulieren kann.

Das kapazitive Verhalten der Doppelschicht entspricht in der Realität oft dem Verhalten eines nicht idealen Kondensators. Die Simulation kann dann stark verbessert werden, wenn der Kondensator  $C_{DS}$  durch eine Verlustkapazität  $Q_{DS}$  (engl. *constant phase ele-*

ment, CPE) ersetzt wird, die den diffusen Charakter der Doppelschicht berücksichtigt. Die Impedanz dieser Verlustkapazität ist definiert als:

$$Z_Q = \frac{1}{A \cdot (i\omega)^n} \quad (5.6)$$

Dabei ist  $A [\text{S} \cdot \text{s}^n]^5$  ein frequenzunabhängiger Fit-Parameter, der für den Fall  $n = 1$  die Kapazität  $C_{\text{DS}}$  wäre. Der reelle Parameter  $n$  mit  $0 \leq n \leq 1$  bestimmt dabei, ob sich das Element wie ein Kondensator ( $n = 1$ ), wie ein Widerstand ( $n = 0$ ) oder wie eine Mischung aus beiden ( $0 < n < 1$ ) verhält. Die konstante Phase ist gegeben durch  $\phi = -(90 \cdot n)^\circ$ . Für das nicht ideale kapazitive Verhalten der Doppelschicht gibt es unterschiedliche Erklärungsansätze. In der Literatur wird oft die mikroskopisch raue und oftmals poröse Oberfläche der Elektrode als Begründung aufgeführt, wonach sich ein inhomogenes Potential an der Oberfläche ausbildet, welches die Kapazität des Kondensators lokal herabsetzt [27, 109]. Außerdem könnten Anionen und Kationen auf das angelegte Wechselfeld unterschiedlich schnell reagieren, wodurch ebenfalls eine Art Verlustkapazität entstehen würde [110].

Die grafische Darstellung der Impedanzmessungen (Abb. 5.4) kann entweder im *Bode-Plot* als Auftragung von  $|Z|$  und  $\phi$  gegenüber dem Logarithmus der Frequenz  $f$  erfolgen, oder im *Nyquist-Plot*, wobei der negative Imaginärteil  $-Z''$  der Impedanz gegen den Realteil  $Z'$  aufgetragen wird.

## 5.6 Mott-Schottky Analyse

In Abschnitt 3.6 wurde bereits gezeigt, dass bei einem Schottky-Kontakt die Relation zwischen der Raumladungskapazität  $C_{\text{RZ}}$  und einem externen Potential  $E$  durch die Mott-Schottky Gleichung gegeben ist:

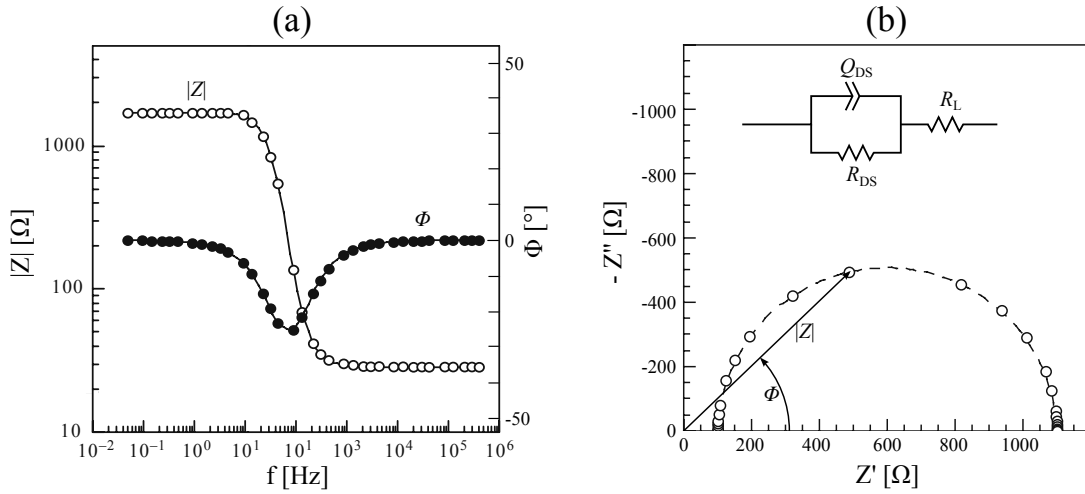
$$\frac{1}{C_{\text{RZ}}^2} = \frac{2}{e\epsilon_0\epsilon_{\text{rHL}}N_{\text{D}}A^2} \left( E - E_{\text{fb}} - \frac{k_{\text{B}}T}{e} \right) \quad (5.7)$$

Anhand der Gleichung lässt sich erkennen, dass bei einer linearen Auftragung von  $1/C_{\text{RZ}}^2$  gegen  $E$  diese Funktion eine Gerade darstellt, deren Steigung durch  $2(e\epsilon_0\epsilon_{\text{rHL}}N_{\text{D}}A^2)^{-1}$  gegeben ist (Abb. 5.5). Ist die exponierte Elektrodenfläche  $A$  des Halbleiters, sowie die relative Permittivität  $\epsilon_{\text{rHL}}$  bekannt, so kann über die Geradensteigung die Donatorendich-

---

<sup>5</sup>Diese auf den ersten Blick befremdlich wirkende Einheit steht in Analogie zur SI-Einheit der Elektrischen Kapazität (F). S ist dabei die SI-Einheit *Siemens*, also  $\text{S} = \frac{\text{A}}{\text{V}}$ . Somit ergibt sich für den Fall  $n = 1$  genau die SI-Einheit Farad:  $\text{S} \cdot \text{s} = \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{V}} = \text{F}$ .





**Abb. 5.4:** (a) Bode- und (b) Nyquist-Plot für das gezeigte Ersatzschaltbild  $R_L(R_{DS}Q_{DS})$  mit  $R_L = 100 \Omega$ ,  $R_{DS} = 1000 \Omega$  und  $Q_{DS} = 10 \mu\text{F}$  ( $n = 1$ ) nach [78].

te  $N_D$  des Halbleiters bestimmt werden [111–113]. Zudem kann durch den Schnittpunkt ( $E_{sp}/0$ ) der Geraden mit der Abszisse das Flachbandpotential über die Bedingung

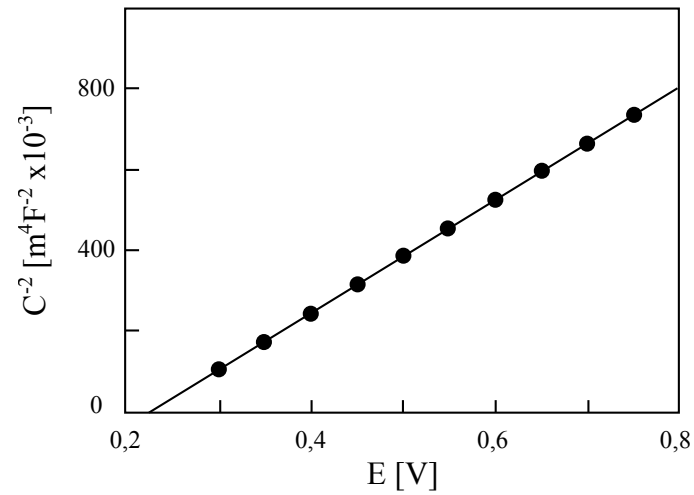
$$E_{sp} = E_{fb} + \frac{k_B T}{e} \quad (5.8)$$

bestimmt werden.

Die Mott-Schottky Analyse lässt sich mit dem gleichen Messaufbau durchführen, wie er für die elektrochemische Impedanzspektroskopie verwendet wird. Die Kapazität wird für jede an der Probe angelegte Gleichspannung  $E$  durch den Imaginärteil der gemessenen Impedanz bestimmt [114]:

$$C = \frac{1}{\omega \cdot Z''} \quad (5.9)$$

Für die in dieser Arbeit gemachten Messungen wurde eine Anregungsamplitude von 5 mV vs. Ag/AgCl für drei verschiedene Frequenzen  $f = 1 \text{ Hz}$ ,  $10 \text{ Hz}$ ,  $100 \text{ Hz}$  gewählt, die angelegte Gleichspannung wurde von -1 V bis 0 V vs. Ag/AgCl in 10 mV-Schritten variiert. Bei der Mott-Schottky Analyse wird angenommen, dass die Helmholtzkapazität der elektrochemischen Doppelschicht an der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt viel größer als die Kapazität der Raumladungszone ist ( $C_{DS} \gg C_{RZ}$ ). Da beide Kapazitäten als in Reihe geschaltet betrachtet werden, dominiert die viel kleinere Kapazität der Raumladungszone und die Helmholtzkapazität kann vernachlässigt werden [86]. Für die Bestimmung der absoluten Donatordichte ist die Mott-Schottky Analyse nur dann geeignet, wenn



**Abb. 5.5:** Typische Mott-Schottky Gerade für die Verarmungsschicht eines n-Halbleiters. Aus der Steigung lässt sich die Donatorendichte  $N_D$  bestimmen. Das Flachbandpotential liegt bei ungefähr 0,2 V, der Achsenabschnitt  $E_{sp}$  auf der Abszisse bei  $E_{fb} + \frac{k_B T}{e}$  [108].

die Kapazität der Phasengrenze frequenzunabhängig ist. Dies ist bei den meisten (als Oxidfilm gebildeten) Halbleitern nicht der Fall, da diese lokalisierte Zwischenzustände aufweisen, für die eine längere Zeitkonstante beim Laden und Entladen charakteristisch ist [108].

## Kapitel 6

# Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen vorgestellt und diskutiert. Das Kapitel ist in drei Abschnitte unterteilt, von denen der erste Resultate zu gesputterten TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen beinhaltet, während im zweiten Untersuchungen zu ionenstrahlsynthetisierten TiO<sub>2</sub> dargestellt sowie erörtert werden. Im dritten Abschnitt werden die Experimente und Testergebnisse hinsichtlich einer konkreten Anwendbarkeit der Beschichtungen bei CFK/Metall-Grenzflächen präsentiert, wobei im Wesentlichen auf die Aspekte der galvanischen Korrosion und Verbindungsfestigkeit eingegangen wird. Der Aufbau der ersten beiden Abschnitte ist so festgelegt, dass nach einer kurzen Erläuterung der jeweiligen Präparations- und Herstellungsmethoden die elektrochemische Charakterisierung der Proben vorgestellt wird und anschließend daran Ergebnisse struktureller Untersuchungsmethoden dargestellt und diskutiert werden. Am jeweiligen Ende folgt eine Zusammenfassung und Diskussion der wichtigsten Erkenntnisse und Resultate.

### 6.1 Reaktiv gesputtertes Titandioxid

#### 6.1.1 Präparation und Probenherstellung

Aus einem gewalzten Edelstahlblech vom Typ X5CrNi18-10 der Firma ThyssenKrupp wurden rechteckige Plättchen mit den Abmessungen 10 mm x 10 mm x 1,5 mm herausgestanzt. Die genaue chemische Zusammensetzung des verwendeten Edelstahls wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) bestimmt und ist in Tab. 6.1 gezeigt. Die Konzentration aller quantifizierbaren Legierungselemente befindet sich in dem für X5CrNi18-10 geforderten Bereich (vgl. Tab. 2.2). Anschließend wurden die Stahlplättchen mit 120 °C heißem Polymethylmethacrylat

(PMMA, Acrylglas) auf Schleif-/Polierstempel geklebt und mit SiC-Schleifscheiben verschiedener Körnungen (P120→P4000) maschinell nass-geschliffen. Danach erfolgte eine Politur mit verschiedenen polykristallinen Diamantsuspensionen (3 µm, 1 µm, 0,25 µm, 0,05 µm) auf Wasserbasis, bis die Oberfläche der Plättchen spiegelglänzend war. Nach Ablösen der Plättchen vom Schleif-/Polierstempel wurden diese mehrmals mit frischem Aceton gespült und mehrere Minuten im Ultraschallbad gereinigt, um sämtliche PMMA-Reste zu lösen. Nach dem letzten Aceton-Bad wurden die Plättchen in Isopropanol getaucht, danach in destilliertes Wasser und schließlich mit N<sub>2</sub> zum Vermeiden von Wasserflecken trocken geblasen.

Element	C	S	Si	Mn	Cr	Ni	Fe
Gew.-%	n.q. <sup>1</sup>	0,16	0,44	1,33	18,05	8,41	70,81

<sup>1</sup> nicht quantifizierbar. Die sehr geringe Menge an Kohlenstoff kann nicht genau bestimmt werden, da der Messfehler bei Kohlenstoff größer als 1 Gew.-% ist und der gemessene Wert von 0,78 Gew.-% daher nicht aussagekräftig ist.

**Tab. 6.1:** Chemische Zusammensetzung des verwendeten X5CrNi18-10 Edelstahls, analysiert mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX).

Vor dem Besputtern wurden die Stahl-Substrate in situ mit einem 100 W Argon-Plasma für 10 min geätzt, um die letzten Verunreinigungen und auch die gebildete Passivschicht zu entfernen. Die TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen wurden anschließend mittels reaktivem RF-Sputtern in einem Argon/Sauerstoff-Plasma aufgebracht, die verwendeten Prozessparameter für die Sputteranlage vom Typ *Univex 450* der Firma Oerlikon sind Tab. 6.2 zu entnehmen. Es wurde ein Titan-Target vom Reinheitsgrad II verwendet, das sich in maximal möglichem Abstand von den Substraten befand, um größtmögliche Homogenität zu gewährleisten. Die Schichtdicke wurde über die Sputterzeit reguliert. Durch zuvor hergestellte Referenzproben, die -nur halb-beschichtet- mittels Profilometrie vermessen werden konnten, konnte eine Sputterrate von 1,17 nm/min bestimmt werden. Es wurden Beschichtungen im Bereich 9-350 nm hergestellt.

Der gesamte Herstellungsprozess ist schematisch in Abb. 6.1 gezeigt.

	Leistung	Gasein-	Vor-	Ar-	O <sub>2</sub> -	Kammer-
	[W]	lasszeit	sputtern	Fluss	Fluss	druck
		[s]	[s]	[sccm]	[sccm]	[mbar]
Ar-Ätzen	100	30	0	70	0	0,01
TiO <sub>2</sub> -Sputtern	550	60	120	27	3	0,01

**Tab. 6.2:** Verwendete Prozessparameter für Ar-Ätzen und TiO<sub>2</sub>-Sputtern.

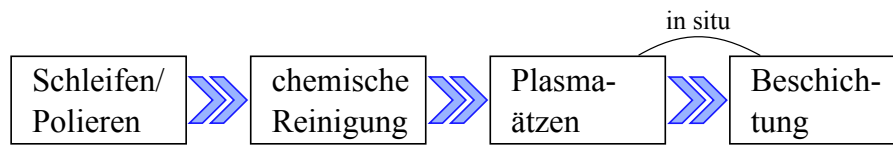


Abb. 6.1: Prinzipieller Arbeitsablauf bei der Probenherstellung.

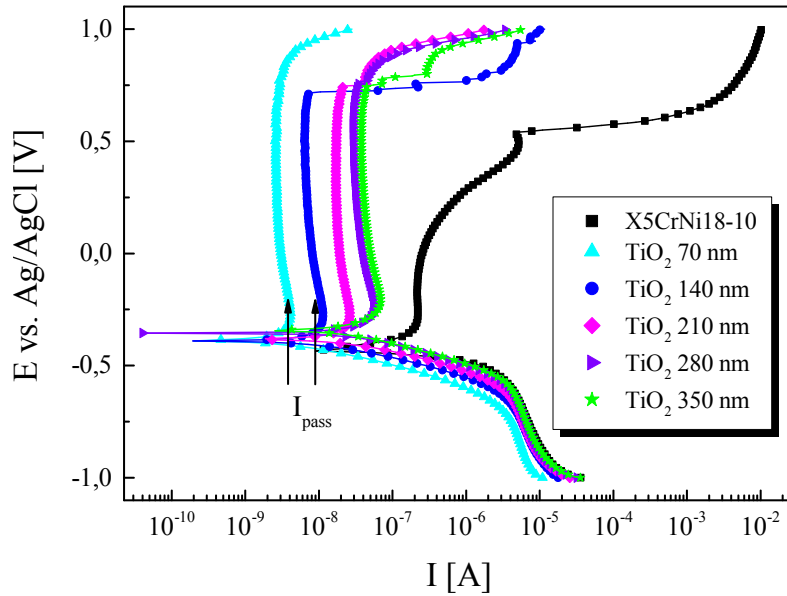
### 6.1.2 Anodischer Korrosionsschutz

Wie bereits in Abschnitt 3.3.3 erwähnt, besteht die grundsätzliche Idee beim anodischen Korrosionsschutz darin, das zu schützende Metall mit einer Schutzschicht zu überziehen, die es vor korrosiven Angriffen schützt. Konkret bedeutet dies, dass die Schutzschicht das Metall vom Elektrolyten isolieren muss. Sie muss also die Funktion einer Ionenbarriere erfüllen. In vorliegender Arbeit wurde die natürliche Passivschicht von X5CrNi18-10 Edelstahl, die durch das Auftreten von Lochfraß in chloridhaltigen Medien längerfristig versagt [115–117], durch reaktiv gesputterte Titandioxid-Schichten ersetzt. In Abhängigkeit der Schichtdicke wurden elektrochemische Messungen und strukturelle Untersuchungen durchgeführt, um Zusammenhänge zwischen Aufbau und anti-korrosiver Wirksamkeit der Schichten näher zu beleuchten. Zunächst wurden fünf verschiedene Schichtdicken (70 nm, 140 nm, 210 nm, 280 nm und 350 nm) untersucht.

#### 6.1.2.1 Potentiodynamische Polarisationsmessung

Die potentiodynamischen Polarisationsmessungen wurden wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, durchgeführt. Von jeder Schichtdicke, sowie der Stahlreferenz wurden je drei Proben vermessen, um eine statistisch relevante, quantitative Beurteilung zu gewährleisten. Die gemittelten Werte und der mittlere Fehler sind in Tab. 6.3 aufgelistet. Während  $E_{\text{kor}}\text{r}$ ,  $E_{\text{pitt}}$  und  $I_{\text{max}}$  im Evans-Diagramm leicht abgelesen werden konnten, wurde der Strom im aktiven Bereich  $I_{\text{akt}}$  als mittlerer Strom über einen Potentialbereich, beginnend bei  $E_{\text{kor}}\text{r}$  bis zur ersten Abnahme des Stroms (Beginn der Passivierung), bestimmt. Der Passivstrom  $I_{\text{pass}}$  wurde als mittlerer Strom im passiven Potentialbereich ermittelt. Die während der anodischen Polarisation geflossene Ladungsmenge  $Q_{\text{anod}}$  wurde mittels Integration des Stroms über die Zeit bestimmt. Die untere Integrationsgrenze entsprach dem Zeitpunkt bei Erreichen von  $E_{\text{kor}}\text{r}$ , die obere dem Zeitpunkt bei Erreichen des letzten Messwerts.

In Abb. 6.2 sind die Messkurven zur potentiodynamischen Polarisation für eine repräsentative Probenserie gezeigt. Der unbeschichtete X5CrNi18-10 Edelstahl weist sowohl für den kathodischen, als auch für den anodischen Bereich einen generell höheren Strom auf

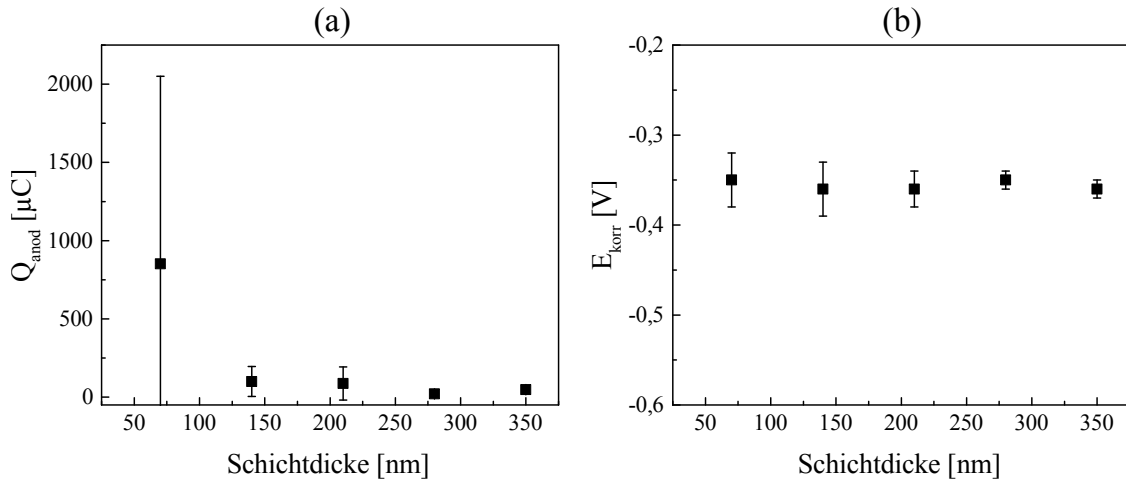


**Abb. 6.2:** Potentiodynamische Polarisationsmessung in 0,5 M NaCl-Lösung für gesputterte TiO<sub>2</sub>-Schichten unterschiedlicher Dicke.

als es bei den TiO<sub>2</sub>-Schichten der Fall ist. Der Passivstrom ist nur über einen kleinen Potentialbereich von ca. 0,3 V stabil, bis sich der transpassive Zustand -gekennzeichnet durch einen stetigen Anstieg des Stroms- anschließt. Ab ca. 0,5 V vs. Ag/AgCl setzt, erkennbar durch den raschen Anstieg des Stroms, Lochfraß ein. Der maximale Strom liegt bei ca. 20 mA. Der Verlauf der Messkurve stimmt mit den in der Literatur gemachten Experimenten gut überein [118–120].

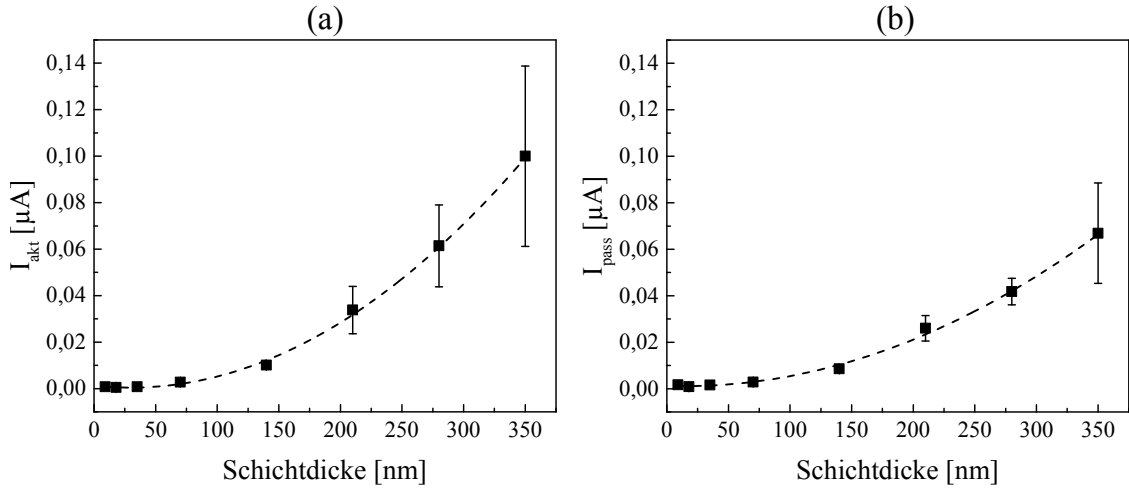
Im Vergleich zum unbeschichteten X5CrNi18-10 Edelstahl fällt bei den TiO<sub>2</sub>-Schichten der sehr geringe, über einen weiten Potentialbereich nahezu konstante Passivstrom auf. Eine deutliche Tendenz ist erkennbar, dass mit zunehmender Schichtdicke der Passivstrom größer wird. Konkret bedeutet dies, dass der durch die Schicht fließende Ionenstrom vom X5CrNi18-10 Substrat zum Elektrolyten für dickere TiO<sub>2</sub>-Schichten größer ist, als für dünnere. Auf diese paradoxe Feststellung wird im Verlauf der Arbeit, vor allem bei der strukturellen Analyse immer wieder eingegangen werden. Lochfraß zeigt sich -sofern er auftritt- nur bei hohen Potentialen ( $E_{\text{pitt}} \approx 800 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ ) und in einem Ausmaß, das bedeutend kleiner als bei X5CrNi18-10 ausfällt, so dass dies eher auf Beschichtungsfehler als auf Schichtversagen zurückzuführen ist. Diese Beschichtungsfehler fallen bei dickeren Schichten weniger stark ins Gewicht als bei dünneren Schichten, was sich anhand der gemittelten Werte für  $Q_{\text{anod}}$  erkennen lässt, wonach bei den beiden größten Schichtdicken 280 nm und 350 nm die geringste Ladungsmenge (20,8  $\mu\text{C}$  bzw. 47,1  $\mu\text{C}$ )

im anodischen Bereich geflossen ist (vgl. Abb. 6.3 und Tab. 6.3). Das Korrosionspotential  $E_{\text{kor}}^{\text{kor}}$  liegt für alle Schichtdicken ziemlich genau bei -0,35 V vs. Ag/AgCl und unterscheidet sich damit nur unwesentlich von dem des unbeschichteten X5CrNi18-10 Stahls (-0,42 V vs. Ag/AgCl).



**Abb. 6.3:** (a) Im anodischen Bereich geflossene Ladung ( $Q_{\text{anod}}$ ) und (b) Korrosionspotential ( $E_{\text{kor}}^{\text{kor}}$ ) in Abhängigkeit der Dicke reaktiv gesputterter TiO<sub>2</sub>-Schichten.

Um die oben genannte Tendenz, dass die Ionendurchlässigkeit der Schicht mit größer werdender Schichtdicke zunimmt, zu überprüfen, wurden weitere drei Schichtdicken hergestellt: 35 nm, 18 nm und 9 nm. In Abb. 6.4 sind  $I_{\text{akt}}$  und  $I_{\text{pass}}$  für alle hergestellten Schichtdicken dargestellt, der Trend zeigt sich bestätigt. Die Schichtdickenabhängigkeit lässt sich durch eine parabolische Funktion der Form  $f(x) = A + Bx + Cx^2$  beschreiben. Die 18 nm dicke Schicht hat mit  $I_{\text{pass}} = 8,8 \pm 1,3 \cdot 10^{-4} \mu\text{A}$  und  $I_{\text{akt}} = 4,8 \pm 1,0 \cdot 10^{-4} \mu\text{A}$  den von allen Schichten geringsten Passivstrom sowie den geringsten Strom im aktiven Bereich. Lochfraß konnte bei keiner der drei Messungen festgestellt werden, was durch eine sehr geringe Ladungsmenge im anodischen Bereich  $Q_{\text{anod}} = 0,3 \pm 0,1 \mu\text{C}$  deutlich wird. Die 9 nm dicke Schicht zeigt zwar ebenfalls geringe Werte für beide Ströme, allerdings setzt bei dieser Schichtdicke ab ca. 0,45 V vs. Ag/AgCl starker Lochfraß mit einem Maximalstrom von ca. 0,5 mA ein. Da sowohl die Lage von  $E_{\text{pitt}}$ , als auch das Ausmaß des Lochfraß mit den für unbeschichteten X5CrNi18-10 ermittelten Werten korreliert, kann davon ausgegangen werden, dass eine Dicke von 9 nm nicht ausreichend ist, um eine deckende Schicht auf der Stahloberfläche zu bilden.



**Abb. 6.4:** Mittlerer Strom im (a) aktiven ( $I_{\text{akt}}$ ) und (b) passiven Bereich ( $I_{\text{pass}}$ ) in Abhängigkeit der Dicke reaktiv gesputterter  $\text{TiO}_2$ -Schichten.

Probe	$E_{\text{korrr}}$ [V]	$I_{\text{akt}}$ [μA]	$I_{\text{pass}}$ [μA]	$E_{\text{pitt}}$ [V]	$I_{\text{max}}$ [μA]	$Q_{\text{anod}}$ [μC]
X5CrNi18-10	-0,42 ±0,05	1,25 ±1,55	0,792 ±0,272	0,59 ±0,11	$13,0 \cdot 10^3$ ± $4,0 \cdot 10^3$	$5,7 \cdot 10^5$ ± $3,7 \cdot 10^5$
$\text{TiO}_2$ 70 nm	-0,35 ±0,03	$2,8 \cdot 10^{-3}$ ± $0,3 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$ ± $0,3 \cdot 10^{-3}$	(0,74) <sup>1</sup> ±—	41,3 ±58,4	851,0 ±1200,0
$\text{TiO}_2$ 140 nm	-0,36 ±0,03	$10,1 \cdot 10^{-3}$ ± $0,7 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$ ± $0,5 \cdot 10^{-3}$	0,79 ±0,05	4,8 ±5,0	100,0 ±95,8
$\text{TiO}_2$ 210 nm	-0,36 ±0,02	$33,8 \cdot 10^{-3}$ ± $10,2 \cdot 10^{-3}$	$26,0 \cdot 10^{-3}$ ± $5,5 \cdot 10^{-3}$	0,52 ±0,4	2,6 ±2,3	87,6 ±106,0
$\text{TiO}_2$ 280 nm	-0,35 ±0,01	$61,4 \cdot 10^{-3}$ ± $17,6 \cdot 10^{-3}$	$41,8 \cdot 10^{-3}$ ± $5,7 \cdot 10^{-3}$	0,91 ±0,06	1,6 ±1,6	20,8 ±8,8
$\text{TiO}_2$ 350 nm	-0,36 ±0,01	$100,0 \cdot 10^{-3}$ ± $38,8 \cdot 10^{-3}$	$66,9 \cdot 10^{-3}$ ± $21,6 \cdot 10^{-3}$	0,82 ±0,01	2,9 ±2,3	47,1 ±17,9

<sup>1</sup> Da nur an einer Probe Lochfraß aufgetreten ist, kann dieser Wert nicht als Mittelwert verstanden werden.

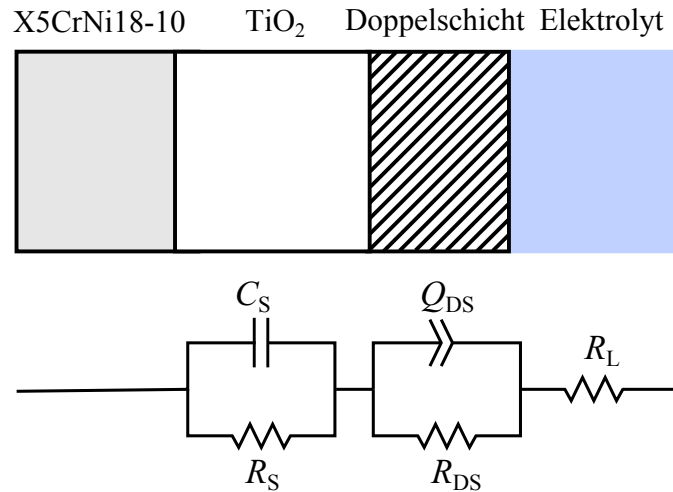
**Tab. 6.3:** Ergebnisse der potentiodynamischen Polarisationsmessungen an verschiedenen dicken  $\text{TiO}_2$ -Beschichtungen auf X5CrNi18-10 in 0,5 M NaCl-Lösung. Es ist jeweils der Mittelwert aus drei Messungen und der dazugehörige mittlere Fehler gezeigt.

### 6.1.2.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Für die Messungen zur elektrochemischen Impedanzspektroskopie wurde eine Anregungsamplitude von 5 mV vs. Ag/AgCl und ein Frequenzbereich von 100 mHz-1 MHz gewählt. Alle Elektroden befanden sich in 110 ml 0,5 M NaCl-Lösung und waren so angeordnet wie

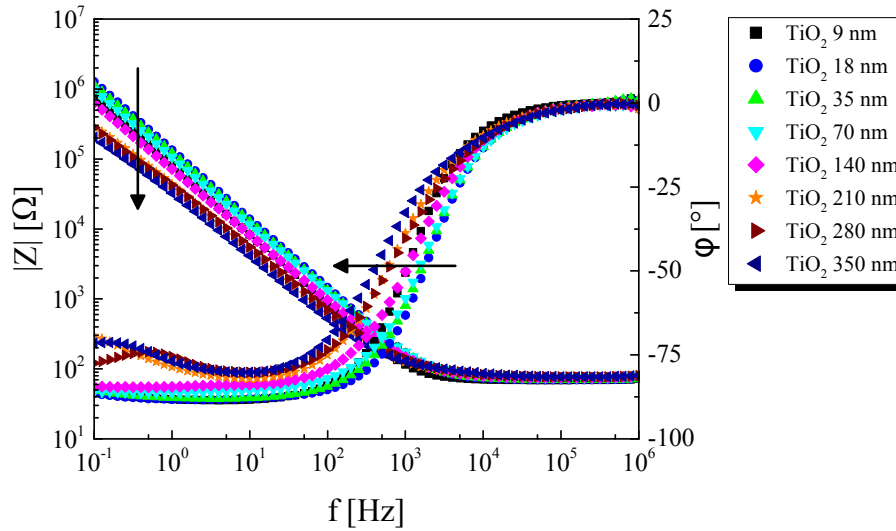


im Messaufbau Abb. 5.1 gezeigt. Es wurde eine Wartezeit von 20 min vor jedem Messstart eingehalten, um eine Messung nahe des Gleichgewichtszustandes zu gewährleisten.



**Abb. 6.5:** Modell zur Simulation der Impedanzspektren von  $\text{TiO}_2$  beschichtetem X5CrNi18-10.  $R_L$  repräsentiert den Widerstand des Elektrolyten, die Verlustkapazität  $Q_{DS}$  und der Widerstand  $R_{DS}$  simulieren die elektrolytische Doppelschicht. Die  $\text{TiO}_2$ -Schicht wird durch das RC-Glied mit  $C_S$  und  $R_S$  beschrieben.

Die Impedanzspektren aller mit  $\text{TiO}_2$  beschichteten Proben wurden mit dem in Abb. 6.5 dargestellten Modell simuliert. Es orientiert sich dabei an Modellen, die in der Literatur entweder allgemein für Metall/Metalloxid Systeme oder im Speziellen für Metall/ $\text{TiO}_2$  Systeme vorgeschlagen werden [27, 46, 81, 121]. Das Modell wurde bewusst so einfach wie möglich gehalten, da sich zeigte, dass zwar bei Verwendung komplexerer Modelle, die z.B. durch Berücksichtigung von Zwischenzuständen die halbleitende  $\text{TiO}_2$ -Schicht genauer beschreiben [122, 123], ein sehr guter Kurven-Fit erreicht werden kann, der Fehler der einzelnen Komponenten jedoch so groß ist, dass ein direkter Vergleich dieser Werte nicht möglich ist. Hingegen konnte mit dem verwendeten Modell ein äußerst gutes Fit-Ergebnis erzielt werden, mit Fehlern, die meistens im Bereich 0,5-10 % und maximal bei ca. 50 % lagen, was für die Simulation von Impedanzspektren ein guter Wert ist. Der Elektrolyt wird im Ersatzschaltbild durch einen ohmschen Widerstand  $R_L$  repräsentiert. Die Kombination einer Verlustkapazität  $Q_{DS}$  und eines ohmschen Widerstandes  $R_{DS}$  ermöglicht eine einfache, aber effektive Simulation der an der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt entstandenen elektrolytischen Doppelschicht. Die  $\text{TiO}_2$ -Schicht selbst wird durch ein RC-Glied simuliert, bestehend aus einem Kondensator  $C_S$  und einem ohmschen Widerstand  $R_S$ . Für die Simulation der Spektren der Stahlreferenz wurde dieses RC-Glied weggelassen, so dass mit einem Ersatzschaltbild  $R_L(Q_{DS}R_{DS})$  gearbeitet wurde.

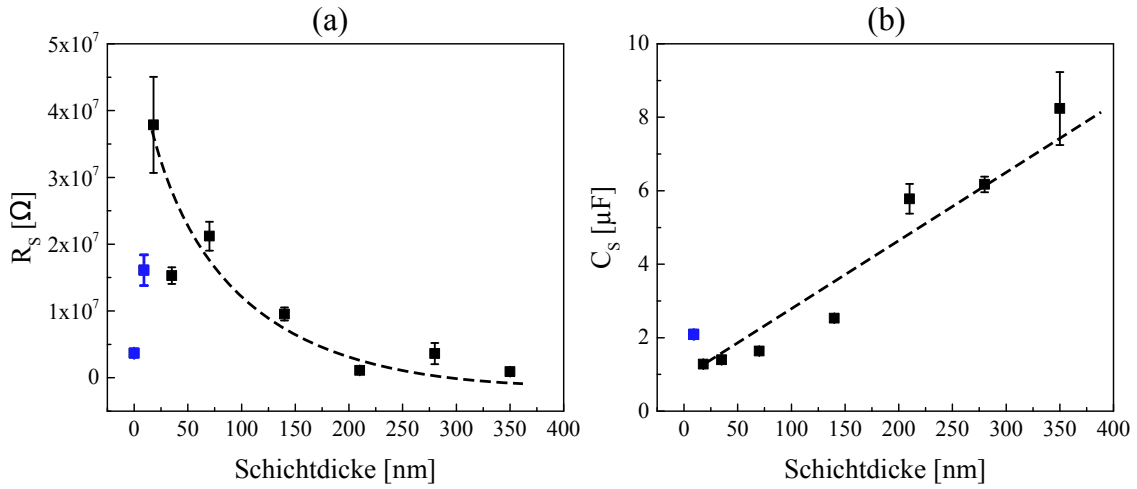


**Abb. 6.6:** Bode-Plot der Impedanzspektren von TiO<sub>2</sub> beschichtetem X5CrNi18-10. Die Pfeile zeigen eine mit zunehmender Schichtdicke erkennbare Tendenz an.

Die Impedanzspektren aller mit TiO<sub>2</sub> beschichteten Proben sind im Bode-Plot in Abb. 6.6 gezeigt. Es ist eine äußerst deutliche Tendenz zu erkennen (markiert mit Pfeilen), dass mit zunehmender Schichtdicke der Scheinwiderstand des jeweiligen Systems abnimmt und sich der Verlauf des Phasenwinkels zu kleineren Frequenzen hin verschiebt. Dies bedeutet, dass für größere Schichtdicken die kapazitiven Anteile des Systems bei niedrigeren Frequenzen kurzgeschlossen werden als bei kleineren Schichtdicken. Das Verhalten der 9 nm TiO<sub>2</sub>-Schicht entspricht nicht diesem Trend. Es ist aber anzunehmen, dass auch hier (wie bei der potentiodynamischen Messung) ein erheblicher Einfluss des Substrats auf die Messung gegeben ist, da diese Schichtdicke nicht mehr deckend sein wird. Dafür spricht auch, dass das Spektrum dieser Probe sehr ähnlich zu dem der Stahlreferenz ist.

Die Werte der an die jeweilige Messung angepassten Simulation finden sich in Tab. 6.4. Wird der Schichtwiderstand<sup>6</sup>  $R_S$  in Abhängigkeit der Schichtdicke dargestellt (Abb. 6.7), so zeigt sich oben genannte Tendenz bestätigt: Der Schichtwiderstand  $R_S$  nimmt mit zunehmender Schichtdicke ab, die Schicht wird also leitfähiger. Konkret bedeutet dies, dass in Hinblick auf Korrosionsschutz dünnere Schichten geeigneter scheinen als dickere. Somit unterstreicht diese Messung die sich bereits bei der potentiodynamischen Polarisationsmessung angedeutete Tendenz. Der Wert des Schichtwiderstands bei der 9 nm TiO<sub>2</sub>-Schicht bestärkt die bereits gemachte Vermutung, dass diese Schichtdicke nicht ausreichend ist, um die gesamte Stahloberfläche geschlossen zu decken.

<sup>6</sup>Der senkrechte elektrische Widerstand der TiO<sub>2</sub>-Schicht.



**Abb. 6.7:** (a) Schichtwiderstand  $R_s$  und (b) Kapazität  $C_s$  der TiO<sub>2</sub>-Schichten in Abhängigkeit der Schichtdicke. Die blau markierten Punkte wurden für das Erstellen der Fit-Kurve nicht berücksichtigt.

Probe	$R_L$ [ $\Omega$ ]	$R_{DS}$ [ $\Omega$ ]	$Q_{DS}$ [ $\mu\text{S} \cdot \text{s}^n$ ]	n	$R_s$ [ $\Omega$ ]	$C_s$ [ $\mu\text{F}$ ]	$\chi^2$
X5CrNi18-10	75,4 $\pm 0,2$	$3,68 \cdot 10^6$ $\pm 0,19 \cdot 10^6$	3,3 $\pm 0,0$	0,94 $\pm 0,01$	- -	- -	0,0003
TiO <sub>2</sub> 9 nm	69,5 $\pm 0,1$	$2,40 \cdot 10^4$ $\pm 0,96 \cdot 10^4$	39,1 $\pm 5,2$	0,86 $\pm 0,01$	$16,10 \cdot 10^6$ $\pm 2,31 \cdot 10^6$	2,1 $\pm 0,0$	0,0005
TiO <sub>2</sub> 18 nm	70,3 $\pm 0,1$	$7,83 \cdot 10^4$ $\pm 3,97 \cdot 10^4$	20,2 $\pm 3,3$	0,85 $\pm 0,01$	$37,86 \cdot 10^6$ $\pm 7,20 \cdot 10^6$	1,3 $\pm 0,0$	0,0004
TiO <sub>2</sub> 35 nm	70,6 $\pm 0,1$	$2,93 \cdot 10^4$ $\pm 1,34 \cdot 10^4$	31,5 $\pm 3,1$	0,79 $\pm 0,01$	$15,29 \cdot 10^6$ $\pm 1,23 \cdot 10^6$	1,4 $\pm 0,0$	0,0005
TiO <sub>2</sub> 70 nm	75,5 $\pm 0,1$	$3,42 \cdot 10^4$ $\pm 0,37 \cdot 10^4$	17,0 $\pm 0,4$	0,80 $\pm 0,00$	$21,20 \cdot 10^6$ $\pm 2,16 \cdot 10^6$	1,6 $\pm 0,0$	0,0003
TiO <sub>2</sub> 140 nm	75,3 $\pm 0,1$	$3,12 \cdot 10^4$ $\pm 0,36 \cdot 10^4$	18,8 $\pm 0,5$	0,79 $\pm 0,00$	$9,55 \cdot 10^6$ $\pm 0,97 \cdot 10^6$	2,5 $\pm 0,0$	0,0005
TiO <sub>2</sub> 210 nm	77,9 $\pm 0,4$	$6,95 \cdot 10^4$ $\pm 2,21 \cdot 10^4$	12,3 $\pm 1,2$	0,84 $\pm 0,01$	$1,10 \cdot 10^6$ $\pm 0,13 \cdot 10^6$	5,8 $\pm 0,4$	0,0049
TiO <sub>2</sub> 280 nm	78,7 $\pm 0,4$	$5,77 \cdot 10^4$ $\pm 0,93 \cdot 10^4$	11,6 $\pm 0,4$	0,82 $\pm 0,00$	$3,62 \cdot 10^6$ $\pm 1,58 \cdot 10^6$	6,2 $\pm 0,2$	0,0053
TiO <sub>2</sub> 350 nm	81,0 $\pm 0,7$	$5,68 \cdot 10^4$ $\pm 2,97 \cdot 10^4$	15,9 $\pm 2,2$	0,81 $\pm 0,01$	$0,92 \cdot 10^6$ $\pm 0,25 \cdot 10^6$	8,2 $\pm 1,0$	0,0136

**Tab. 6.4:** Parameter der an die jeweilige EIS-Messung bestmöglich angepassten Simulation. Die Qualität der jeweiligen Fit-Kurve lässt sich am Wert von  $\chi^2$  erkennen (Je niedriger der Wert, desto höher die Qualität).

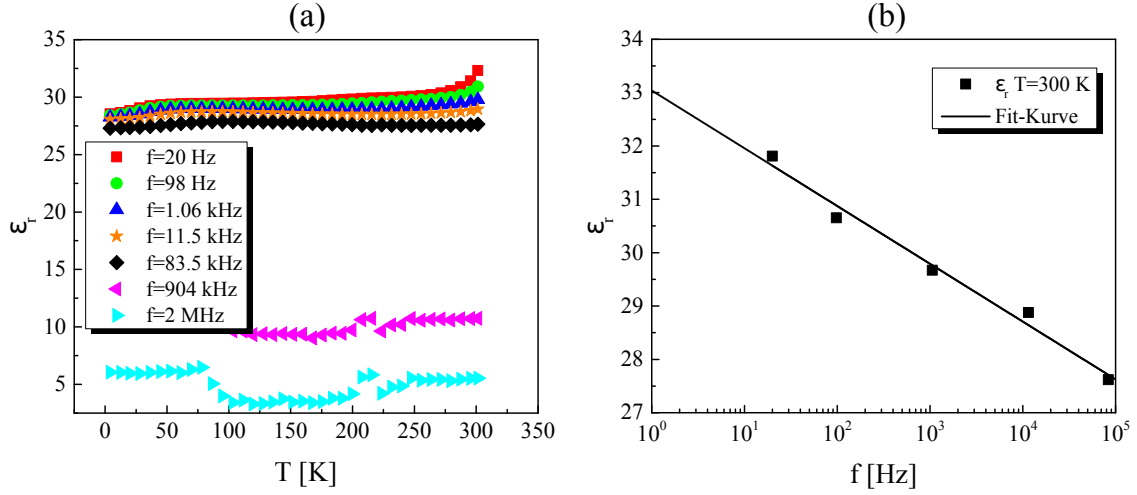
Wird die Kapazität  $C_S$  der Schicht gegenüber der Schichtdicke aufgetragen (Abb. 6.7), so kann ebenfalls eine nahezu lineare Zunahme von  $C_S$  mit größer werdender Schichtdicke erkannt werden. Dies steht zunächst im Widerspruch mit der einfachen Annahme, dass das System Metall/TiO<sub>2</sub>-Schicht/Elektrolyt als Plattenkondensator verstanden werden kann, dessen Kapazität mit zunehmender Schichtdicke abnehmen sollte ( $C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot A/d$ ). Jedoch könnte eine dementsprechende Oberflächenvergrößerung diesen Effekt kompensieren. In späteren Abschnitten wird dies gerade bei der Vorstellung von Rauigkeits- und AFM-Messungen erörtert werden.

### 6.1.2.3 Mott-Schottky Analyse

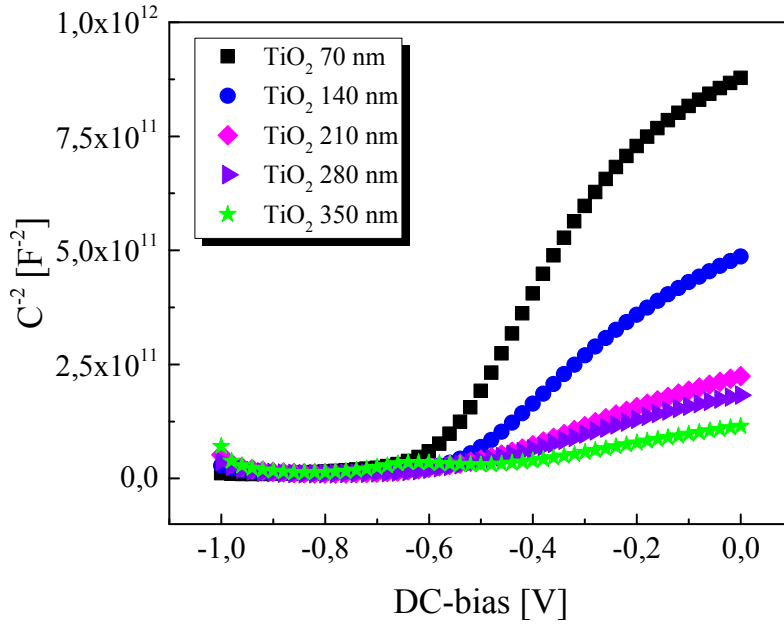
Die Mott-Schottky Messungen wurden mit demselben Messaufbau durchgeführt, wie er bei den Messungen zur elektrochemischen Impedanzspektroskopie verwendet wurde. Als Anregungsamplitude wurden ebenfalls 5 mV verwendet, die DC-bias Spannung wurde mit einer Schrittweite von 0,01 V pro Zyklus von -1 V bis 0 V vs. Ag/AgCl variiert. Jede Probe wurde mit jeweils drei unterschiedlichen Frequenzen (100 Hz, 10 Hz, 1 Hz) vermessen.

Die Auswertung mithilfe der Mott-Schottky Gleichung (Gl. 5.7) wie in Abschnitt 5.6 beschrieben, setzt die Kenntnis gewisser Materialkonstanten voraus. Die Probenoberfläche konnte mit 0,196 cm<sup>2</sup> genau bestimmt werden. Da jedoch für die relative Permittivität von Titandioxid in der Literatur ein weiter Bereich angegeben wird ( $\epsilon_r = 30\text{--}160$  [40, 62, 124]) wurde für die in der Arbeit verwendeten, reaktiv gesputterten TiO<sub>2</sub>-Schichten ein experimenteller Wert von ca. 30 ermittelt, der sehr gut mit dem in der Literatur für reaktiv gesputtertes Titandioxid angegebenen Wert übereinstimmt [125]. Für die Messung wurde ein definierter Oberflächenbereich der mit 350 nm TiO<sub>2</sub> beschichteten Probe mit Gold bedampft und anschließend die Kapazität für verschiedene Frequenzen temperaturabhängig bestimmt. Durch den Zusammenhang ( $C = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot A/d$ ) konnte mittels der Kenntnis von  $A$  und der gemessenen Größe  $C$  die relative Permittivität  $\epsilon_r$  bestimmt werden. Die Messungen, sowie der linear angenäherte, frequenzabhängige Verlauf von  $\epsilon_r$  für Raumtemperatur ( $T = 300\text{ K}$ ) sind in Abb. 6.8 gezeigt. Die beiden hochfrequenten Signale 904 kHz und 2 MHz sind messbedingt am meisten fehlerbehaftet und wurden somit bei der linearen Annäherung nicht berücksichtigt.

Die Mott-Schottky Messkurven von TiO<sub>2</sub>-Schichten mit einer Dicke im Bereich 70-350 nm sind in Abb. 6.9 gezeigt. Anhand der positiven Steigung lässt sich die n-Typ Charakteristik der TiO<sub>2</sub>-Schichten erkennen. Die mit der Schichtdicke abnehmende Steigung deutet darauf hin (vgl. 5.6), dass die Donatorendichte nicht konstant ist, sondern mit zunehmender Schichtdicke ansteigt.



**Abb. 6.8:** (a) Relative Permittivität  $\epsilon_r$  der 350 nm  $\text{TiO}_2$ -Schicht für verschiedene Frequenzen in Abhängigkeit der Temperatur und (b) lineare Approximation der Frequenzabhängigkeit von  $\epsilon_r$  bei Raumtemperatur.



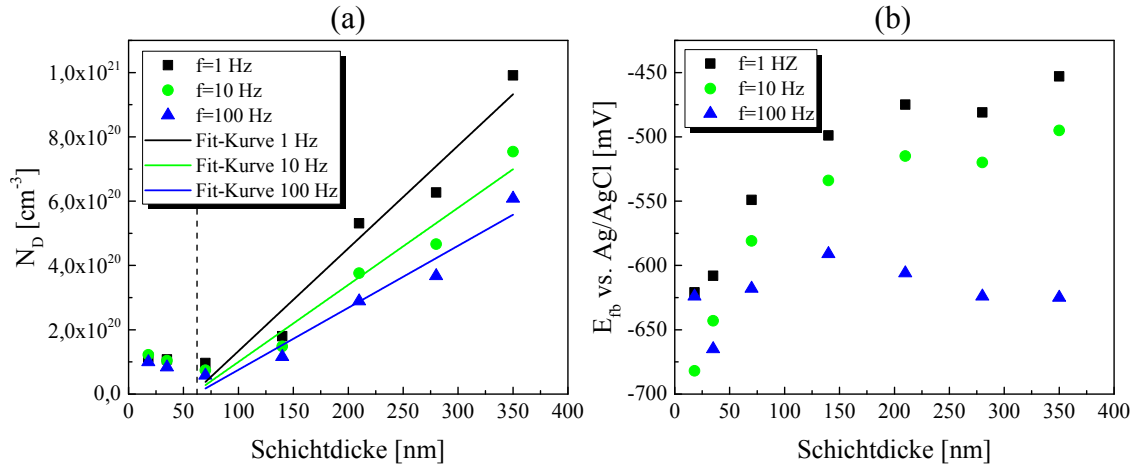
**Abb. 6.9:** Mott-Schottky Messkurven von gesputterten  $\text{TiO}_2$ -Schichten. Die allgemein positive Steigung lässt die n-Typ Charakteristik der  $\text{TiO}_2$ -Schichten erkennen. Die abnehmende Steigung für größere Schichtdicken deutet auf eine erhöhte Donatorendichte hin.

In Abb. 6.10 ist die über die Mott-Schottky Gleichung bestimmte Donatorendichte  $N_D$  sowie das Flachbandpotential in Abhängigkeit der Schichtdicke für die drei gemessenen Frequenzen dargestellt. Zunächst zeigt sich, dass die Messung nicht frequenzunabhängig ist, was eine absolute Bestimmung von  $N_D$  nicht möglich macht. Diese Frequenzabhängigkeit ist, wenngleich im theoretischen Fall nicht gegeben, bei Oxidfilmen (wie in Abschnitt 5.6 beschrieben) in der Praxis nahezu immer vorhanden [126–128]. Dennoch liegen die gemessenen Donatorendichten in einem Wertebereich, wie er auch in anderen Arbeiten zu Titandioxid mittels Mott-Schottky Analyse bestimmt wurde [87, 129]. Jedoch zeigt sich, dass die Donatorendichte nicht für alle hergestellten Schichten konstant ist. Während bei kleinen Schichtdicken die Donatorendichte bei einem niedrigen Wert nahezu konstant bleibt, nimmt ab einer Schichtdicke von 70 nm die Donatorendichte mit größer werdender Schichtdicke zu. In Abschnitt 3.4.2 wurde bereits erwähnt, dass hauptsächlich Sauerstofffehlstellen als Donatoren für den n-leitenden Charakter von  $\text{TiO}_2$  verantwortlich sind. Da die Donatorendichte an sich unabhängig von der Schichtdicke ist, ist anzunehmen, dass die Sauerstoff-Defektdichte und damit die Anzahl an Sauerstoffdefekten wachstumsbedingt mit zunehmender Schichtdicke ansteigt. Das Schichtwachstum hat also Einfluss auf das Ausbilden von Sauerstoffdefekten, wodurch sich die Defektdichten von dünnen und dicken Schichten unterscheiden. Dies ist ein für den später beschriebenen photokathodischen Korrosionsschutz wichtiges Resultat. Inwieweit ein Zusammenhang zwischen der Defektdichte und dem Korrosionsverhalten der Schichten besteht, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Es gibt zwar viele in der Literatur gemachte und mit dem Punkt Defekt Model beschriebene Ansätze, dass z.B. Sauerstofffehlstellen im  $\text{TiO}_2$  Angriffspunkte für Chloridionen und somit für Lochfraß darstellen [85] oder die Stabilität von Oxidfilmen maßgeblich von der Donatorenkonzentration abhängt [86, 130], jedoch müssten für eine genaue Untersuchung Proben mit sonst gleichen strukturellen Eigenschaften aber unterschiedlichen Defektdichten hergestellt werden. Dennoch soll dieser Punkt in der das Kapitel abschließenden Diskussion aufgegriffen werden.

Das Flachbandpotential  $E_{fb}$  zeigt die Tendenz, mit ansteigender Schichtdicke (absolut gesehen) kleiner zu werden. Somit ist die Bandverbiegung bei dickeren Schichten weniger stark ausgeprägt als bei dünneren. Auch dies korreliert mit der gesteigerten Leitfähigkeit der Schicht durch die erhöhte Donatorendichte.

### 6.1.3 Photokathodischer Korrosionsschutz

In diesem Abschnitt werden die Experimente und Untersuchungen der  $\text{TiO}_2$  gesputterten Schichten hinsichtlich ihrer Eignung als photokathodischer Korrosionsschutz vorge-



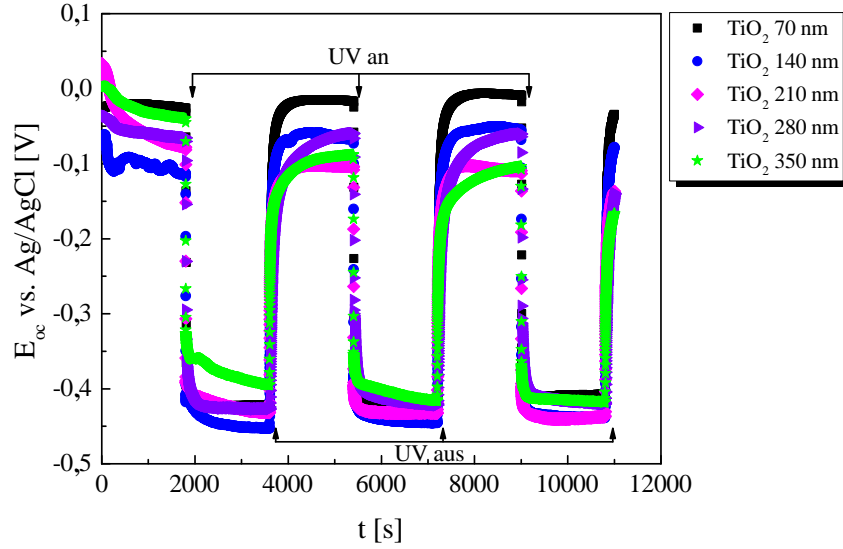
**Abb. 6.10:** (a) Donatorendichte  $N_D$  und (b) Flachbandpotential  $E_{fb}$  in Abhängigkeit der Schichtdicke von gesputterten TiO<sub>2</sub>-Schichten.

stellt. Die Photoaktivität der Schichten wird dabei vor allem durch das Verhalten des Ruhepotentials  $E_{oc}$  unter UV-Bestrahlung sowie durch das Messen eines signifikanten Photostroms  $I_{photo}$  nachgewiesen.

#### 6.1.3.1 Messung von $E_{oc}$

In Abb. 6.11 ist die zeitliche Änderung des Ruhepotentials  $E_{oc}$  für verschiedene TiO<sub>2</sub>-Schichten dargestellt. Dabei wurde mittels der im Messaufbau integrierten Blendensteuerung die entsprechende Probe über mehrere Zyklen für jeweils 1800 s mit UV beleuchtet. Der Zeitpunkt des Öffnens bzw. Schließens der Blende ist im Diagramm mit *UV an* bzw. *UV aus* gekennzeichnet. Der rapide Abfall von  $E_{oc}$  bei UV-Beleuchtung auf einen weit negativeren Wert als im unbeleuchteten Zustand ist auf die Generation von Elektron-Loch Paaren, wie sie in Abschnitt 3.6.1 beschrieben ist, zurückzuführen. Das sich unter UV-Beleuchtung einstellende Potential (ca. -0,40 V bis -0,45 V vs. Ag/AgCl) entspricht dabei sehr gut den in der Literatur angegebenen Werten [98, 100, 131]. Das Potential liegt somit weit unter dem für X5CrNi18-10 gemessenen Wert von 60 mV vs. Ag/AgCl, so dass eine auf UV-Beleuchtung basierende kathodische Polarisation des Stahls möglich ist<sup>7</sup>.

<sup>7</sup>Der Wert von 60 mV vs. Ag/AgCl wurde durch eine Ruhepotentialmessung in 0,5 M NaCl-Lösung gemessen. Es ist davon auszugehen, dass der X5CrNi18-10 Stahl dabei passiv vorlag. Dieser Wert ist auch in der Literatur für X5CrNi18-10 im passiven Zustand zu finden [73]. Liegt der Stahl aktiv vor, ist das Ruhepotential deutlich geringer, allerdings hängt der genaue Wert gerade in Hinblick auf Lochfraßkorrosion von Anzahl und Größe der aktiv vorliegenden Bereiche ab [132]. In einem späteren Kapitel der Arbeit wird gezeigt werden, dass sich bei der galvanischen Korrosion zwischen X5CrNi18-10 und CFK in 0,5 M NaCl-Lösung ein Potential von ca. -110 mV vs. Ag/AgCl einstellt. Dieser Wert ist zwar deutlich



**Abb. 6.11:** Zeitliche Änderung des Ruhepotentials  $E_{oc}$  von gesputterten  $\text{TiO}_2$ -Schichten für den unbeleuchteten Zustand und unter UV-Beleuchtung.

In [122] wurde gezeigt, dass die zeitliche Änderung des Potentials nach UV-Abschalten und somit das Verhalten von  $E_{oc}$  bis zum Erreichen des ursprünglichen Gleichgewichts im unbeleuchteten Zustand über eine exponentielle Funktion beschrieben werden kann:

$$E_{oc} = -A \cdot e^{-k_{ct} \cdot t} \quad (6.1)$$

Dabei ist  $A$  eine durch Randbedingungen festgelegte Konstante und  $k_{ct}$  ein konstanter kinetischer Faktor, der die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen oxidierten Spezies im Elektrolyten und den generierten Photoelektronen an der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt beschreibt. Je größer  $k_{ct}$  ist, umso schneller ist die erwähnte Reaktionsgeschwindigkeit, wodurch das Potential schneller seinen ursprünglichen Wert erreicht als bei kleinerem  $k_{ct}$ .

In Tab. 6.5 sind die ermittelten Werte für  $k_{ct}$ , sowie das über alle Zyklen gemittelte Potential  $E_{oc}$  der verschiedenen Schichtdicken für den unbeleuchteten und UV-beleuchteten Zustand mit dazugehörigem mittleren Fehler gezeigt. Ebenso ist die Potentialdifferenz

---

negativer als für passiv vorliegenden X5CrNi18-10, jedoch ist das sich unter UV-Beleuchtung einstellende Potential (ca. -400 mV vs. Ag/AgCl) immer noch ausreichend, um den Stahl kathodisch zu polarisieren.



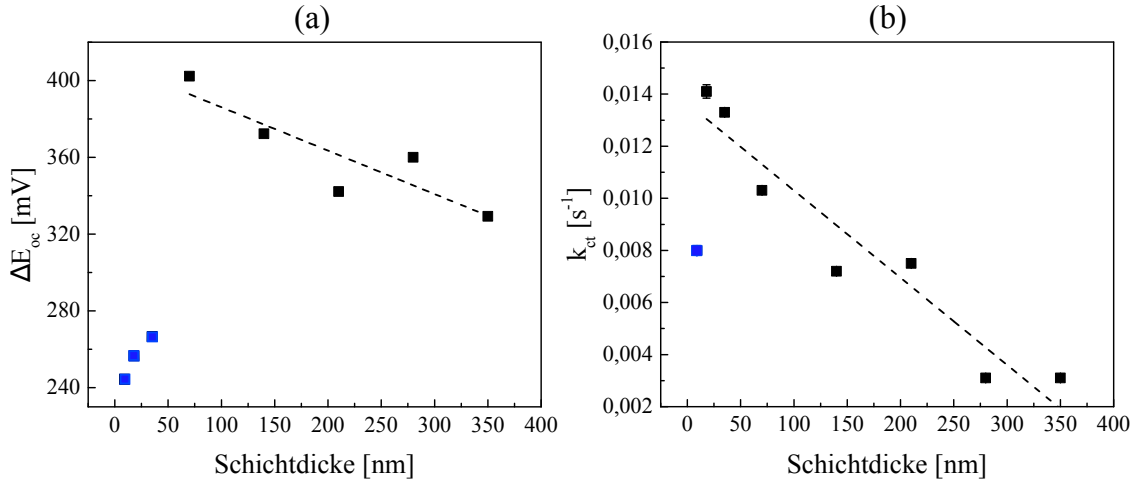
Probe	$E_{UV_{aus}}$ [mV]	$E_{UV_{an}}$ [mV]	$\Delta E_{oc}$ [mV]	$k_{ct}$ [s <sup>-1</sup> ]
TiO <sub>2</sub> 9 nm	-89 ±7	-334 ±20	244 -	0,008 ±0,0001
TiO <sub>2</sub> 18 nm	-30 ±12	-287 ±6	257 -	0,014 ±0,0003
TiO <sub>2</sub> 35 nm	-25 ±13	-291 ±12	267 -	0,013 ±0,0001
TiO <sub>2</sub> 70 nm	-14 ±6	-416 ±5	402 -	0,010 ±0,0001
TiO <sub>2</sub> 140 nm	-71 ±21	-443 ±5	372 -	0,007 ±0,0001
TiO <sub>2</sub> 210 nm	-90 ±21	-432 ±6	342 -	0,008 ±0,0000
TiO <sub>2</sub> 280 nm	-59 ±10	-419 ±5	360 -	0,003 ±0,0000
TiO <sub>2</sub> 350 nm	-73 ±31	-403 ±14	329 -	0,003 ±0,0000

**Tab. 6.5:** Wertetabelle für das mittlere Ruhepotential unter UV-Beleuchtung ( $E_{UV_{an}}$ ) und im unbeleuchteten Zustand ( $E_{UV_{aus}}$ ), sowie für die Differenz beider Werte ( $\Delta E_{oc}$ ) und dem nach [122] ermittelten kinetischen Faktor  $k_{ct}$  für Ladungstransferprozesse an der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt.

$\Delta E_{oc}$  zwischen den beiden Zuständen aufgelistet. Bei der Untersuchung einer Korrelation dieser Werte mit der Schichtdicke (Abb. 6.12) fällt auf, dass die nachträglich produzierten, sehr dünnen  $\text{TiO}_2$ -Schichten (9 nm, 18 nm, 35 nm) eine im Vergleich zu den größeren Schichtdicken (70-350 nm) weniger starke Änderung von  $E_{oc}$  bei UV-Beleuchtung erfahren. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass das geringere Schichtvolumen nur einen Teil der eingestrahlten Leistung absorbieren kann. Die Tendenz, dass bei diesen Schichtdicken  $\Delta E_{oc}$  mit zunehmender Schichtdicke ansteigt, bestärkt diese Vermutung. Bei höheren Schichtdicken jedoch ist das genaue Gegenteil zu beobachten. Mit zunehmender Schichtdicke fällt  $\Delta E_{oc}$ . Es ist anzunehmen, dass ab einer gewissen Schichtdicke die gesamte Leistung des eingestrahlten Lichts nur in einem oberflächennahen Volumen absorbiert wird. Somit würde die Anzahl an photogenerierten Ladungsträgern und damit das sich einstellende Potential ab einer bestimmten Schichtdicke konstant sein. Eine Änderung von  $\Delta E_{oc}$  in diesem Schichtdickenbereich kann also nicht durch Unterschiede bei der Generation von Elektron-Loch Paaren erklärt werden, sondern muss vielmehr auf Unterschiede bei der Rekombination von Elektron-Loch Paaren zurückgeführt werden. Der Abfall von  $\Delta E_{oc}$  für zunehmende Schichtdicken bedeutet demnach, dass die Rekombination von Elektron-Loch Paaren, ein Reaktionsmechanismus der von vielen Faktoren abhängig ist (Elektron-/Lochmobilität, Trapping [133], etc.), ausgeprägter sein muss als bei dünneren Schichten. Die Reaktionsgeschwindigkeit an der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt ( $k_{ct}$ ) bestimmt maßgeblich die Rekombination von Elektron-Loch Paaren. Je schneller photogenerierte Löcher an der Phasengrenze reagieren und verbraucht werden, desto unwahrscheinlicher wird eine Elektron-Loch Rekombination im beleuchteten Volumen des Halbleiters, da die Anzahl an Löchern reduziert wurde. Der mit zunehmender Schichtdicke kleiner werdende Wert  $k_{ct}$  würde demnach mit dem Abfall von  $\Delta E_{oc}$  durch eine erhöhte Rekombinationsrate korrelieren. Solch eine Korrelation konnte in [122] ebenfalls festgestellt werden.

#### 6.1.3.2 Messung des Photostroms $I_{photo}$

Die Messungen des gegenüber einer Pt-Elektrode fließenden Photostroms sind für verschiedene Schichtdicken  $\text{TiO}_2$  in Abb. 6.13 gezeigt. Die Blende der UV-Lampe wurde dabei über fünf Zyklen für jeweils 360 s geöffnet bzw. geschlossen. Dass der Photostrom während eines Beleuchtungsschrittes und über die Zyklenzahl abfällt, kann dadurch erklärt werden, dass im Elektrolyten anfänglich vorhandene Redox-Spezies mehr und mehr verbraucht werden, während der Austausch zwischen den an der Pt-Elektrode reduzierten und den an der  $\text{TiO}_2$ -Schicht oxidierten Spezies geschwindigkeitsbeschränkt ist und



**Abb. 6.12:** (a) Potentialdifferenz  $\Delta E_{oc}$  zwischen unbeleuchteten und beleuchteten Zustand, sowie (b) ermittelte kinetische Konstante  $k_{ct}$  für Ladungstransferreaktionen an der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt, in Abhängigkeit der Schichtdicke. Blau markierte Punkte wurden bei der linearen Approximation nicht berücksichtigt.

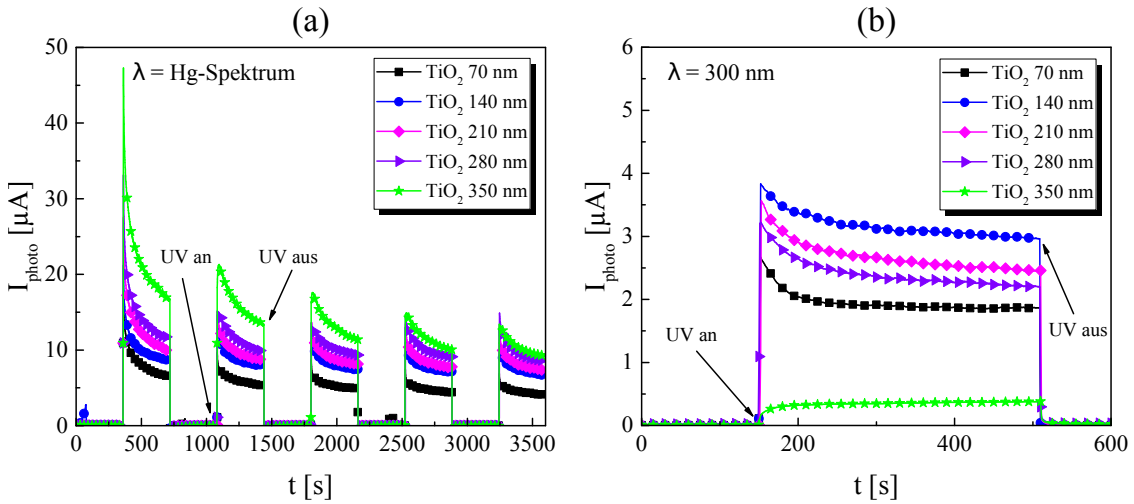
sich womöglich nicht vollständig während der 360 s dauernden Beleuchtungspause vollziehen kann. Es wurde ein Experiment gemacht, in dem nach zehn Zyklen die Hälfte des Elektrolyten erneuert wurde, wodurch der Photostrom im elften Zyklus wieder anstieg. Bei Beleuchtung mit dem vollen Spektrum der Hg-Lampe fällt auf, dass der Photostrom mit zunehmender Schichtdicke ansteigt (vgl. Tab. 6.6). Dies ist, wie im vorhergehenden Abschnitt bereits erwähnt, auf das größere beleuchtete Volumen und somit auf die höhere Anzahl photogenerierter Elektronen zurückzuführen.

$d_{TiO_2}$ [nm]	350	280	210	140	70	35	18	9
$I_{photo}$ [ $\mu A$ ]	13,8 $\pm 3,5$	10,8 $\pm 1,7$	9,2 $\pm 1,5$	8,0 $\pm 0,6$	5,6 $\pm 1,4$	5,6 $\pm 2,2$	5,5 $\pm 0,5$	1,5 $\pm 0,5$

**Tab. 6.6:** Gegenüber einer Pt-Elektrode gemessener Photostrom  $I_{photo}$  verschieden dicker  $TiO_2$ -Schichten bei Beleuchtung mit vollem Hg-Spektrum in 0,5 M NaCl-Lösung. Es wurde über alle Zyklen gemittelt und der mittlere Fehler bestimmt.

Durch eine Simulation<sup>8</sup> konnte gezeigt werden, dass sich die von der Wellenlänge abhängige Eindringtiefe des eingestrahnten Lichts beim System Elektrolyt/ $TiO_2$ /Stahl durch einen 300 nm-Filter ( $\lambda = 280 - 320$  nm) auf ca. 100 nm beschränken lässt (Abb. 6.14). Somit wurde in einem nächsten Schritt der Photostrom für ein begrenztes UV-Spektrum

<sup>8</sup>Die Simulation wurde von Herrn Michael Weigl geschrieben und basiert auf der Transfer-Matrix-Methode [134]. Für die Simulation wichtige optische Schichtparameter wurden an den  $TiO_2$ -Schichten mittels Ellipsometrie bestimmt.



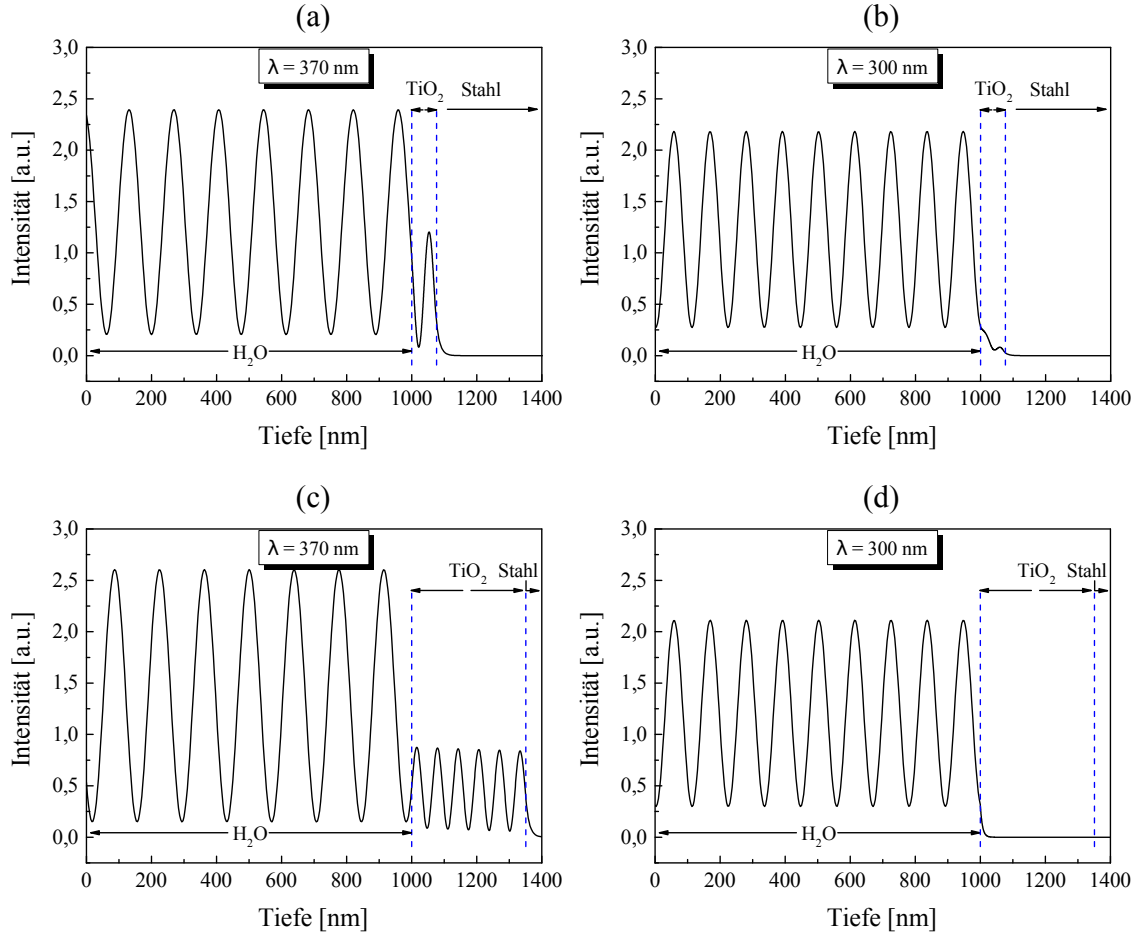
**Abb. 6.13:** Gegenüber einer Pt-Elektrode gemessener Photostrom  $I_{\text{photo}}$  verschieden dicker TiO<sub>2</sub>-Schichten in 0,5 M NaCl-Lösung. Linkes Bild: (a) volles Hg-Spektrum, (b) 300 nm Filter.

$\lambda = 280 - 320 \text{ nm}$  in Abhängigkeit der Schichtdicke von TiO<sub>2</sub> gemessen (Abb. 6.13, rechtes Bild). Es zeigt sich, dass der Photostrom zunächst ansteigt, bis zu der Schichtdicke, die dem beleuchteten Volumen am ehesten entspricht (hier: 140 nm). Anschließend fällt der Photostrom mit zunehmender Schichtdicke ab. Dies lässt sich verstehen, wenn man bedenkt, dass der unbeleuchtete Teil der TiO<sub>2</sub>-Schicht, den die Elektronen ohne zu rekombinieren oder getrappt zu werden, durchdringen müssen, um als Photostrom abgegriffen werden zu können, mit zunehmender Schichtdicke immer größer wird.

Eine Vergrößerung der TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke hat deswegen nicht zwangsläufig eine Verbesserung des photokathodischen Korrosionsschutzes zur Folge. Es gibt jedoch Arbeiten, in denen versucht wird, die Leitfähigkeit zwischen photoaktiven TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen und den zu schützenden Metallen durch z.B. Kohlenstoff-Nanostrukturen [135] oder Graphen [98] zu erhöhen. Somit würde der effektive Photostrom ebenfalls erhöht werden und dickere TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen wären denkbar.

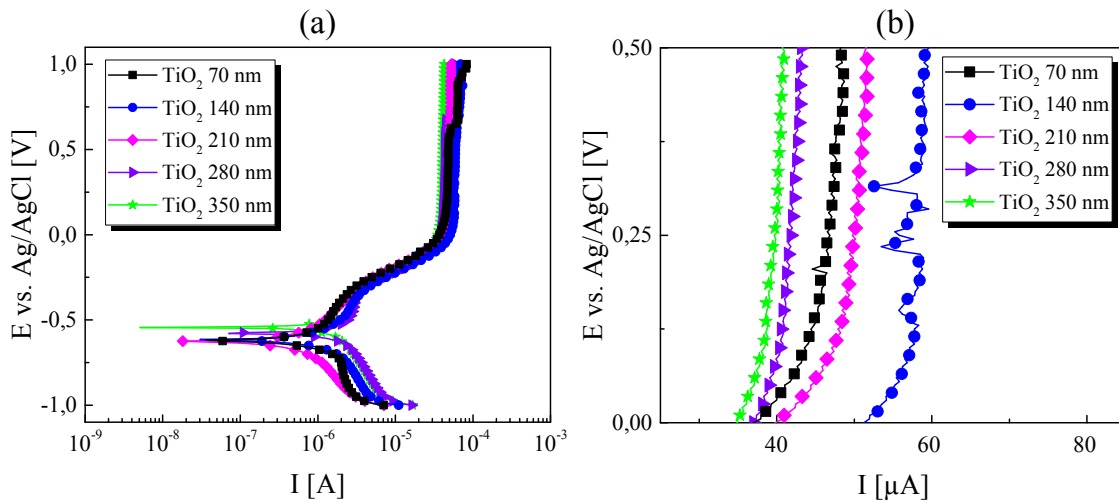
### 6.1.3.3 Potentiodynamische Polarisationsmessung

In Abb. 6.15 sind die potentiodynamischen Polarisationsmessungen unter UV-Beleuchtung für verschiedene TiO<sub>2</sub>-Schichtdicken gezeigt. Der im anodischen Bereich gemessene Strom ist dabei generell viel größer als im unbeleuchteten Zustand. Es ist davon auszugehen, dass dieser Strom hauptsächlich als Photostrom und nur geringfügig als Korrosionsstrom verstanden werden kann. Auf Beschichtungsfehler zurückzuführende Korrosion kann bei



**Abb. 6.14:** Simulierte Feldstärke-Intensität des eingestrahnten UV-Lichts für 1000 nm H<sub>2</sub>O über dem jeweiligen TiO<sub>2</sub>/Stahl Schichtsystem. (a) und (b) zeigen die Simulation für eine 70 nm TiO<sub>2</sub>-Schicht bei einer Wellenlänge des eingestrahnten Lichts von  $\lambda = 370$  nm bzw.  $\lambda = 300$  nm. (c) und (d) zeigen die Simulation für eine 350 nm TiO<sub>2</sub>-Schicht. Die für  $\lambda = 370$  nm auftretende stehende Welle innerhalb der TiO<sub>2</sub>-Schicht basiert auf Interferenz und zeigt, dass das einfallende Licht für eine Schichtdicke von sowohl 70 nm als auch für 350 nm an der Stahloberfläche reflektiert wird. Das Licht wird also nicht vollständig absorbiert. Hingegen zeigt sich für  $\lambda = 300$  nm eine nahezu vollständige Absorption bereits bei einer Schichtdicke von 70 nm. Der Einfachheit halber wurde für die Wasserschicht keine Absorption angenommen.

manchen Proben in einem höheren Spannungsbereich ( $E > 0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ) durch sprunghafte Änderung des Stroms festgestellt werden. Ausgehend von ca.  $-0,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  steigt der Photostrom zunächst exponentiell mit zunehmender Spannung an und erreicht ab ca.  $0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  einen nahezu konstanten Wert von  $40\text{--}60 \mu\text{A}$ . Die Existenz eines Schottky-Kontakts zwischen der n-leitenden  $\text{TiO}_2$ -Schicht und dem darunterliegenden Stahl ist, wie in Abschnitt 3.5 dargestellt, anzunehmen. Der exponentielle Zuwachs des Stroms bei Flusspolung (Stahl (+) und  $\text{TiO}_2$  (-)) entspricht dem Verhalten der U-I Kennlinie eines Schottky-Kontakts in Vorwärtsrichtung (vgl. Gl. 3.47 und Abb. 6.16).



**Abb. 6.15:** (a) Potentiodynamische Polarisationsmessung für gesputterte  $\text{TiO}_2$ -Schichten bei UV-Bestrahlung mit vollem Hg-Spektrum in  $0,5 \text{ M NaCl}$ -Lösung. Bild (b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Messung zwischen  $0 \text{ V}$  und  $0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  bei einer linearen Auftragung des Stroms.

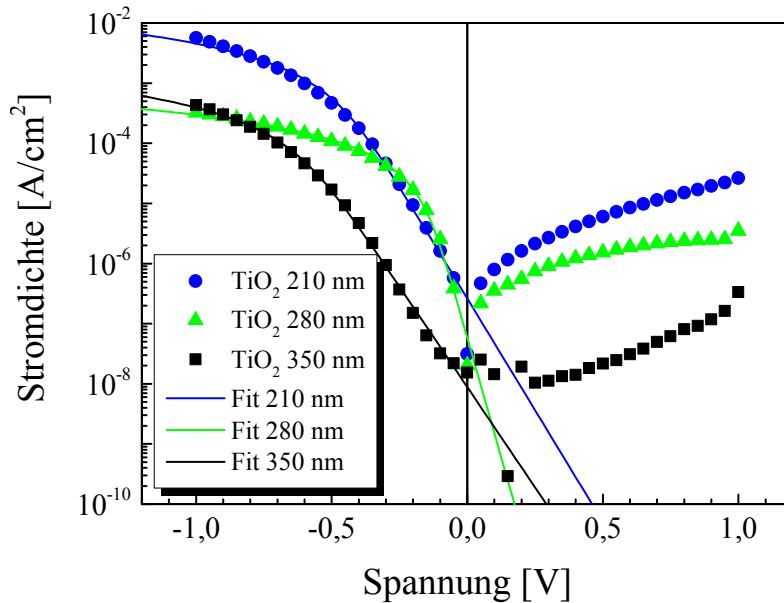
Der Photostroms erreicht zwischen  $0 \text{ V}$  und  $0,5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  (Abb. 6.15 rechtes Bild), ein Bereich der unwesentlich von Korrosionsströmen beeinflusst wird, einen gesättigten Wert. Für die  $140 \text{ nm}$   $\text{TiO}_2$ -Schicht ist der Photostrom mit ca.  $60 \mu\text{A}$  am größten und fällt dann mit zunehmender Schichtdicke auf ca.  $40 \mu\text{A}$  ab, ein Verhalten, das im vorherigen Abschnitt bei Verwendung des  $300 \text{ nm}$ -Filters beobachtet werden konnte. Der Unterschied zu vorangehender Messung ist, dass jetzt das an der Probe anliegende Potential geregelt und nicht durch galvanische Kopplung mit einer Pt-Elektrode eingestellt ist. Das Verhalten des Photostroms im gesättigten Bereich zeigt abermals, dass für höhere Schichtdicken die Rekombinationsrate von Elektronen und Löchern zunimmt, wodurch diese Schichtdicken einen geringeren Photostrom zeigen als dünnere.

Um die oben erwähnte Existenz eines Schottky-Kontakts zwischen der  $\text{TiO}_2$ -Schicht

und dem Stahl zu prüfen, wurde im unbeleuchteten Zustand **ohne** Elektrolyt die U-I-Charakteristik der drei dicksten Beschichtungen bestimmt. Dazu wurde eine definierte Fläche auf der Probenoberfläche mit 10 nm Calcium und 140 nm Aluminium bedampft, um einen ohmschen Kontakt zu schaffen [136, 137], an dem die elektronischen Anschlüsse angebracht werden konnten. Zwischen dieser Anschlussstelle und dem darunter liegenden Stahl wurde anschließend eine U-I-Kennlinie für den Bereich -1 V bis +1 V aufgenommen (Abb. 6.16). Die Kennlinie zeigt für alle drei Proben den Verlauf eines Schottky-Kontakts (Die Polung der Spannung bezieht sich auf die TiO<sub>2</sub>-Schicht). Unter Verwendung von Gl. 3.47, konnte die Höhe der Potentialbarriere  $\phi_{SB}$  bestimmt werden:

$\phi_{SB}(210\text{ nm})=0,90\text{ eV}$ ,  $\phi_{SB}(280\text{ nm})=0,95\text{ eV}$ ,  $\phi_{SB}(350\text{ nm})=0,99\text{ eV}$ .

Dabei wurde eine Richardson-Konstante von  $K=1200\text{ A/cm}^{-2}\text{K}^{-2}$  verwendet [138].

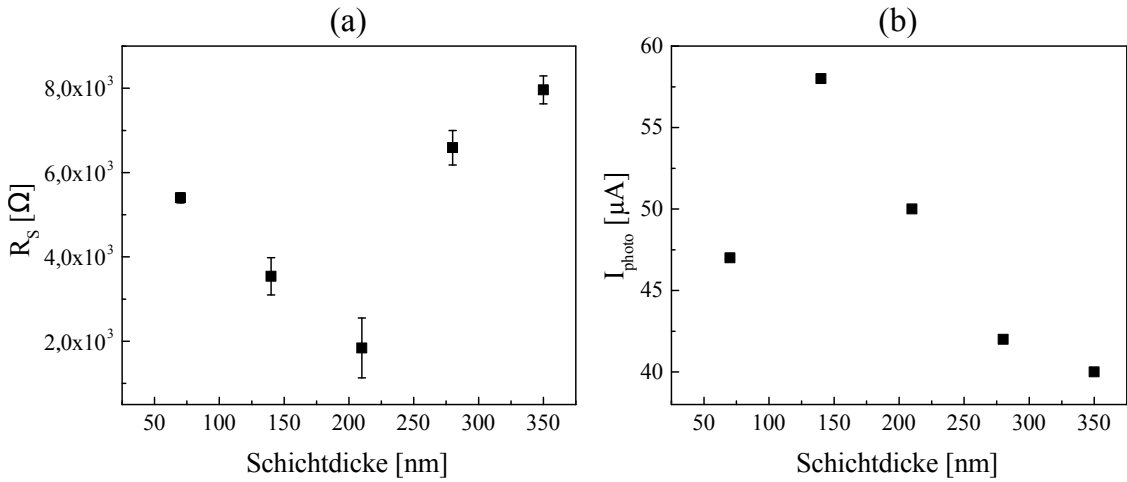


**Abb. 6.16:** U-I-Kennlinien TiO<sub>2</sub>-beschichteter Proben ohne UV-Beleuchtung und ohne Kontakt mit einem Elektrolyten.

#### 6.1.3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Messungen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie unter UV-Beleuchtung zeigen einen deutlich geringeren Schichtwiderstand  $R_S$  (Faktor  $1 \cdot 10^3$ ) und eine gesteigerte Kapazität der Schicht  $C_S$  (Faktor 10) im Vergleich zum unbeleuchteten Zustand (vgl. Tab. 6.7 und Tab. 6.4). Dies ist auf die Generierung von Elektron-Loch Paaren durch UV-Bestrahlung der TiO<sub>2</sub>-Schicht zurückzuführen. Die Zunahme an Ladungsträgern bewirkt eine erhöhte Leitfähigkeit der Schicht und eine Trennung der Elektron-Loch Paare (vgl.

3.6.1) hat aufgrund von Verschiebeladungen eine gesteigerte Kapazität zur Folge[139]. In Bezug auf die Schichtdicke ist keine klare Tendenz zu erkennen, jedoch lässt sich feststellen, dass höhere Schichtdicken tendenziell einen höheren Schichtwiderstand und eine kleinere Schichtkapazität aufweisen als dünnere Schichten. Die niedrigsten Werte für  $R_S$  und zugleich höchsten für  $C_S$  sind für die 140 nm und 210 nm Schicht zu finden. Dennoch ist die Korrelation mit dem bei der potentiodynamischen Polarisationsmessung gemessenen Photostrom sehr gut, denn für Schichtdicken, bei denen ein hoher Photostrom gemessen wurde, konnte ein niedriger Schichtwiderstand bestimmt werden (Abb. 6.17). Ebenso zeigen Schichtdicken mit niedrigem Photostrom tendenziell höhere Werte für  $R_S$ .



**Abb. 6.17:** (a) Schichtwiderstand  $R_S$  und (b) mittlerer Photostrom  $I_{\text{photo}}$  in Abhängigkeit der Schichtdicke. Folgende Korrelation ist gut erkennbar: hoher Schichtwiderstand  $\leftrightarrow$  niedriger Photostrom.

Zudem ist auffällig, dass der Widerstand der elektrolytischen Doppelschicht  $R_{DS}$  im beleuchteten Zustand ebenfalls niedriger ist (Faktor 10) als im unbeleuchteten. Auch dies ist eine Folge der erhöhten Ladungsträgerkonzentration, die nach [122] in einer erhöhten Photoaktivität und demnach in einem verbesserten Ladungstransfer an der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt resultiert.

#### 6.1.3.5 Mott-Schottky Analyse

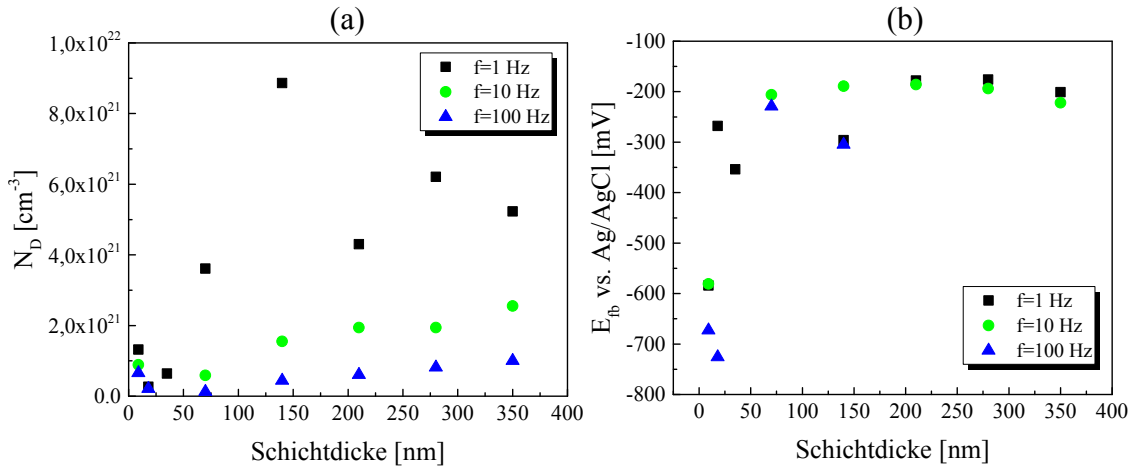
Im Vergleich zu den Messungen im unbeleuchteten Zustand zeigt sich, dass die Donatorendichte  $N_D$  der einzelnen Schichten als Folge der optisch generierten Ladungsträger um ca. Faktor 10 höher ist als bei den entsprechenden unbeleuchteten Proben (Abb. 6.18). Die Donatorendichte steigt tendenziell nur sehr gering mit der Schichtdicke an. Bedingt durch die erhöhte Leitfähigkeit der Schicht verringert sich ebenfalls das Flach-



Probe	$R_L$ [ $\Omega$ ]	$R_{DS}$ [ $\Omega$ ]	$Q_{DS}$ [ $\mu S \cdot s^n$ ]	$n$	$R_S$ [ $\Omega$ ]	$C_S$ [ $\mu F$ ]	$\chi^2$
TiO <sub>2</sub> 70 nm	74,0 $\pm 0,4$	$2,57 \cdot 10^3$ $\pm 0,12 \cdot 10^3$	6,7 $\pm 0,2$	0,85 $\pm 0,01$	$5,40 \cdot 10^3$ $\pm 0,12 \cdot 10^3$	11,4 $\pm 0,5$	0,0132
TiO <sub>2</sub> 140 nm	74,0 $\pm 0,5$	$4,71 \cdot 10^3$ $\pm 0,46 \cdot 10^3$	8,4 $\pm 0,3$	0,84 $\pm 0,01$	$3,54 \cdot 10^3$ $\pm 0,44 \cdot 10^3$	24,9 $\pm 5,1$	0,0073
TiO <sub>2</sub> 210 nm	73,5 $\pm 0,5$	$8,97 \cdot 10^3$ $\pm 0,69 \cdot 10^3$	15,3 $\pm 2,5$	0,82 $\pm 0,02$	$1,84 \cdot 10^3$ $\pm 0,71 \cdot 10^3$	25,1 $\pm 9,4$	0,0065
TiO <sub>2</sub> 280 nm	72,0 $\pm 0,8$	$5,77 \cdot 10^3$ $\pm 0,60 \cdot 10^3$	67,9 $\pm 11,2$	0,67 $\pm 0,02$	$6,59 \cdot 10^3$ $\pm 0,41 \cdot 10^3$	12,4 $\pm 0,8$	0,0130
TiO <sub>2</sub> 350 nm	72,4 $\pm 0,6$	$7,01 \cdot 10^3$ $\pm 0,50 \cdot 10^3$	69,5 $\pm 8,4$	0,66 $\pm 0,01$	$7,96 \cdot 10^3$ $\pm 0,33 \cdot 10^3$	10,8 $\pm 0,5$	0,0067

**Tab. 6.7:** Parameter der an die jeweilige EIS-Messung bestmöglich angepassten Simulation. Während der Messung wurden die Proben durchgehend mit UV-Licht (Hg-Spektrum) bestrahlt.

bandpotential  $E_{fb}$  der verschiedenen Schichten auf einen nahezu konstanten Wert von ca. -200 mV vs. Ag/AgCl. Dieser Wert ist deutlich geringer als im unbeleuchteten Zustand (ca. -500 mV vs. Ag/AgCl).



**Abb. 6.18:** (a) Donatorendichte  $N_D$  und (b) Flachbandpotential  $E_{fb}$  in Abhängigkeit der Schichtdicke von gesputterten TiO<sub>2</sub>-Schichten bei UV-Bestrahlung. Nicht alle Messungen konnten eindeutig ausgewertet werden → fehlende Datenpunkte.

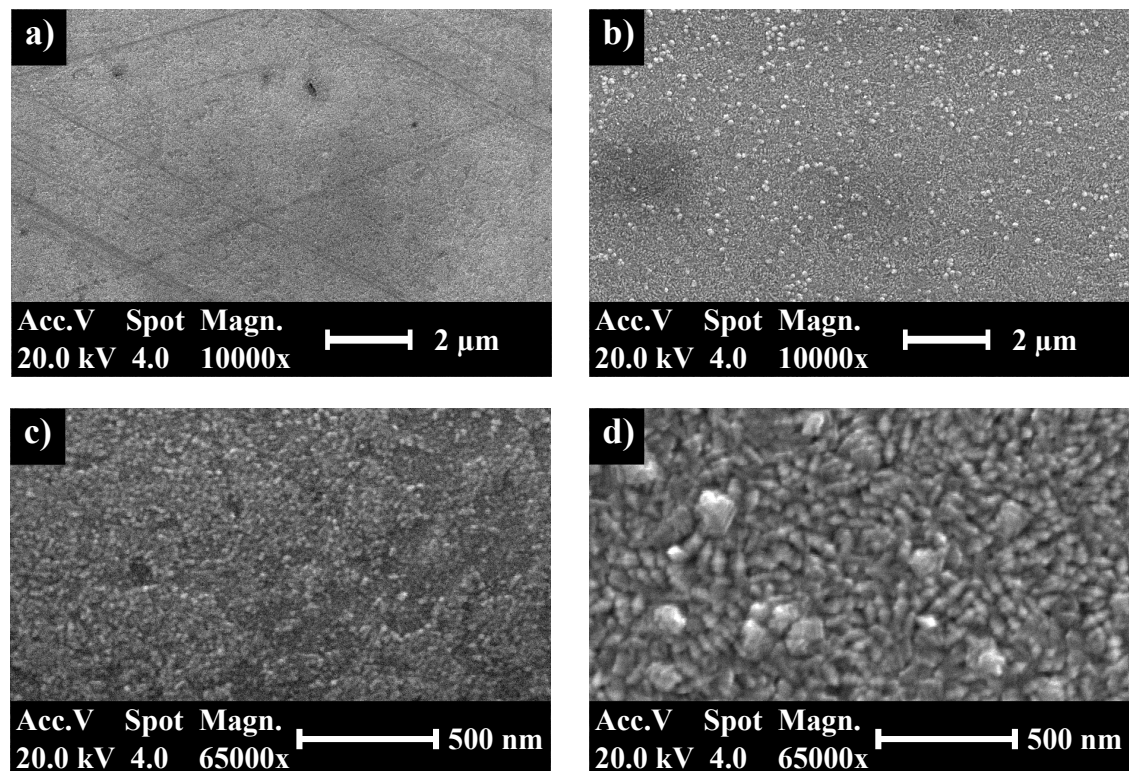
### 6.1.4 Strukturelle Untersuchungen

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse struktureller Untersuchungen an gesputterten TiO<sub>2</sub>-Schichten vorgestellt und mögliche Zusammenhänge mit den aus elektrochemischen

Experimenten gewonnen Erkenntnissen diskutiert. Die Charakterisierung der Oberflächen der Schichten erfolgte über Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*, AFM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM). Die Struktur der Schichten wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) im Querschnitt und Ramanspektroskopie analysiert.

#### 6.1.4.1 Oberflächencharakterisierung

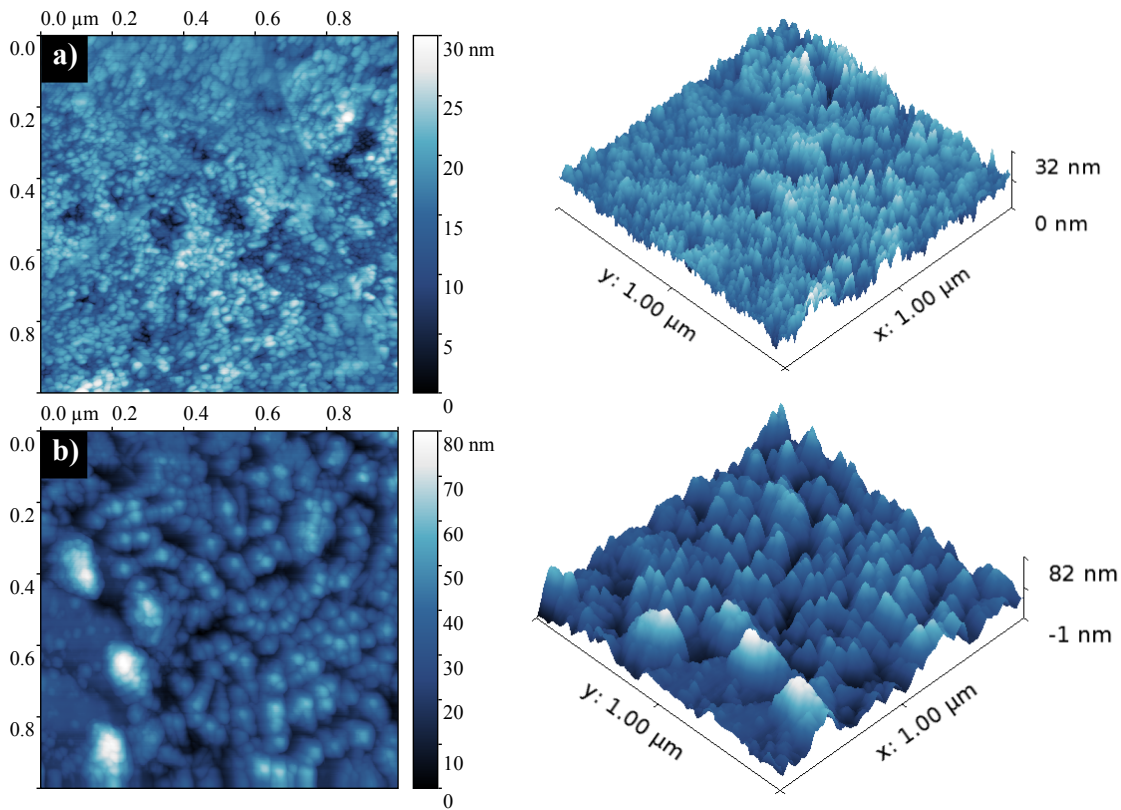
Die Oberflächen der  $\text{TiO}_2$ -Schichten sind in Abb. 6.19 exemplarisch anhand einer dünnen (70 nm) und einer dicken (280 nm) Schicht gezeigt. Es lässt sich erkennen, dass die Oberflächenstruktur der 280 nm  $\text{TiO}_2$ -Schicht viel gröber als die der 70 nm  $\text{TiO}_2$ -Schicht ist. REM-Aufnahmen der Oberflächen aller Schichtdicken bestätigen, dass diese Vergrößerung kontinuierlich mit der Schichtdicke zunimmt. Ein solcher Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Rauheit wurde bereits in [140] festgestellt.



**Abb. 6.19:** REM-Aufnahmen der Oberfläche einer 70 nm  $\text{TiO}_2$ -Schicht a) und c), sowie einer 280 nm  $\text{TiO}_2$ -Schicht b) und d).

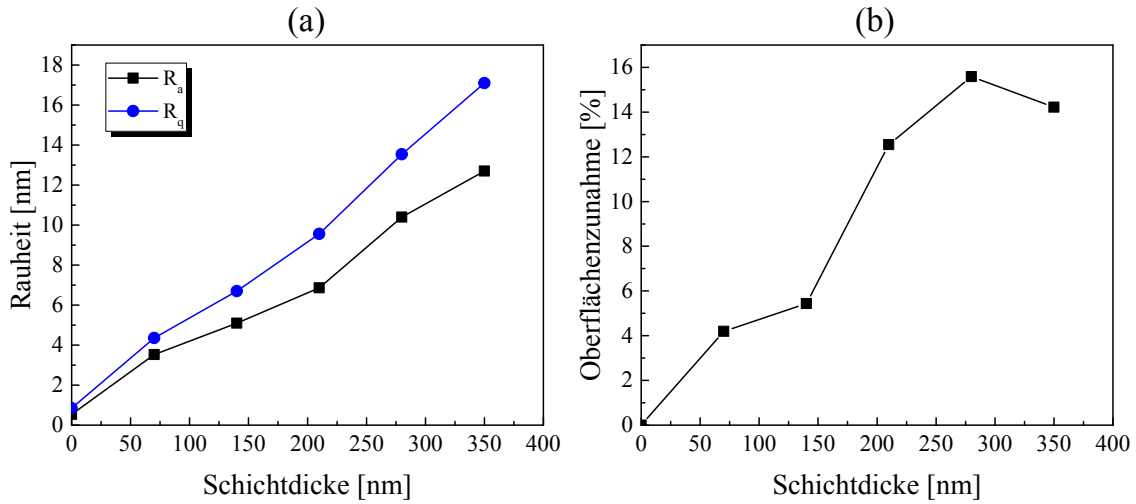
Um die mikroskopische Rauheit der Probenoberflächen zu ermitteln, wurden für alle Schichtdicken AFM-Aufnahmen mit einer Scangröße von  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  erstellt. Die Mes-

sungen wurden mittels Gwyddion 2.4 Software ausgewertet und die  $R_a$ - und  $R_q$ -Werte der Rauheit bestimmt. Der qualitative Befund der REM-Analyse kann quantitativ bekräftigt werden, so weisen dickere Schichten eine höhere Rauheit auf als dünnere (Abb. 6.21). Zugleich wurde der prozentuale Oberflächenzuwachs gegenüber einer polierten X5CrNi18-10 Oberfläche ermittelt. Dieser liegt bei den dicksten Schichten bei ca. 15 %.



**Abb. 6.20:** AFM-Aufnahmen der Oberfläche einer 70 nm  $\text{TiO}_2$ -Schicht a), sowie einer 280 nm  $\text{TiO}_2$ -Schicht b) mit entsprechender dreidimensionaler Darstellung.

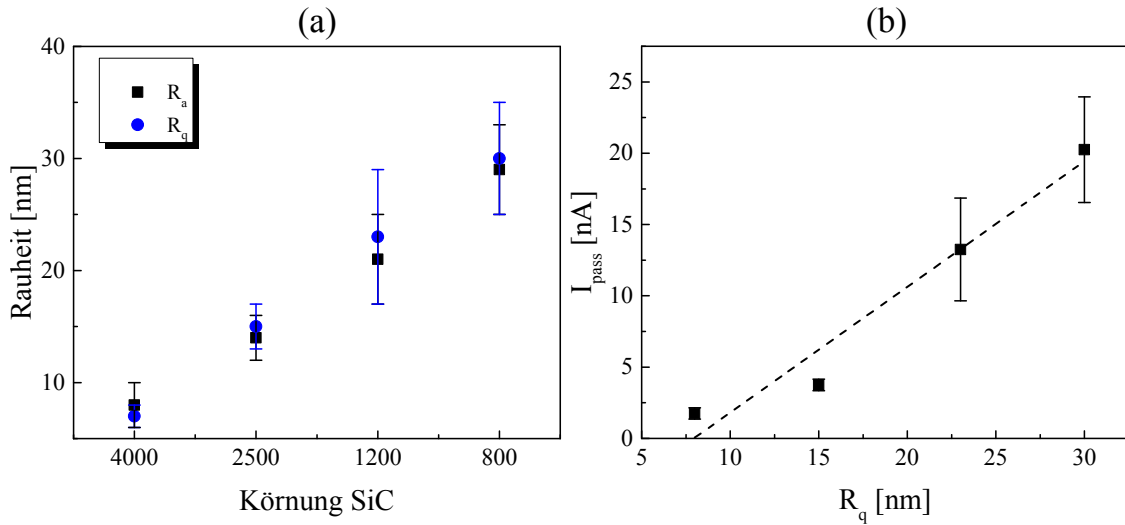
Da ein Einfluss der Oberflächenrauheit auf die Korrosionsbeständigkeit im Falle von X5CrNi18-10 sowie Titan insofern nachgewiesen ist, dass mit zunehmender Rauheit die Korrosionsbeständigkeit sinkt [141, 142], wird angenommen, dass ein ähnlicher Zusammenhang bei  $\text{TiO}_2$ -beschichteten X5CrNi18-10 besteht. Jedoch ist es im konkreten Fall schwierig, den Einfluss der Oberflächenrauheit vom Einfluss der Schichtdicke zu unterscheiden. Vorausgesetzt eine Zunahme der Rauheit würde aufgrund der Oberflächenvergrößerung die Anfälligkeit gegenüber korrosiven Angriffen erhöhen, würde im Gegenzug die Zunahme der Schichtdicke die Barriere-Wirkung der  $\text{TiO}_2$ -Schicht verstärken und die Korrosionsbeständigkeit verbessern. Um den tatsächlichen Einfluss der Oberflächen-



**Abb. 6.21:** (a)  $R_a$ - und  $R_q$ -Werte der Rauheit verschiedener TiO<sub>2</sub>-Schichtdicken, sowie (b) mittels Gwyddion 2.4 ermittelter prozentualer Oberflächenzuwachs ggb. einer polierten X5CrNi18-10 Oberfläche.

rauheit auf das Korrosionsverhalten zu bestimmen, wurden daher unterschiedlich rau geschliffene X5CrNi18-10 Substrate mit der gleichen 70 nm TiO<sub>2</sub>-Schicht besputtert. Für die verschieden verwendeten SiC-Schleifpapiere wurden die resultierenden  $R_a$ - und  $R_q$ -Werte der Oberflächenrauheit nach dem Beschichtungsprozess mittels Profilometrie bestimmt. Dabei wurde an fünf verschiedenen Stellen über eine Länge von 1 mm gemessen und der Mittelwert der Ergebnisse mit dem entsprechenden mittleren Fehler generiert. Anschließend wurden je vier Proben einer Oberflächenrauheit mittels potentiodynamischer Polarisationsmessungen elektrochemisch charakterisiert. In Abb. 6.22 ist die Rauheit für verschiedene SiC Körnungen gezeigt und die Abhängigkeit des Passivstroms von der Rauheit ( $R_q$ ) dargestellt.

Die Messungen weisen auf einen linearen Zusammenhang zwischen dem Passivstrom und der Rauheit hin. Durch die Zunahme von  $I_{\text{pass}}$  bei einer Erhöhung der Rauheit ist gezeigt, dass die Oberflächenrauheit das Korrosionsverhalten TiO<sub>2</sub>-beschichteter X5CrNi18-10 Oberflächen negativ beeinflusst. Da die Rauheit der TiO<sub>2</sub>-Schichten mit zunehmender Schichtdicke nahezu linear ansteigt, das Verhalten des Passivstroms für unterschiedliche Schichtdicken jedoch nicht-linear ist (vgl. Abb 6.4), kann alleine durch die Zunahme der Rauheit der mit Erhöhung der Schichtdicke ansteigende Passivstrom nicht erklärt werden. Auch scheint der Einfluss der Oberflächenrauheit auf den Passivstrom nicht sehr groß zu sein. Vergleicht man den Wert des Passivstroms der 70 nm-Schicht bei einer Rauheit von  $R_q = 15$  nm (ca. 4 nA) mit dem einer Schichtdicke gleicher Rauheit (280 nm



**Abb. 6.22:** (a) Oberflächenrauheit von 70 nm  $\text{TiO}_2$ -besputterten X5CrNi18-10 Oberflächen in Abhängigkeit der Körnung verwendeter SiC-Schleifscheiben. (b) Passivstrom  $I_{\text{pass}}$  in Abhängigkeit der Rauheit  $\text{TiO}_2$ -besputterter X5CrNi18-10 Oberflächen, die alle mit der gleichen Schichtdicke (70 nm) beschichtet wurden. PPS Messungen deuten auf einen linearen Zusammenhang zwischen  $I_{\text{pass}}$  und  $R_q$  hin.

$\text{TiO}_2$ , ca. 42 nA), so ist ein Unterschied von Faktor 10 gegeben. Zudem lässt sich die durch Ergebnisse der elektrochemischen Impedanzspektroskopie motivierte Vermutung, dass die Erhöhung der Schichtkapazität  $C_S$  mit zunehmender Schichtdicke durch eine größere Rauheit und der damit verbundenen Vergrößerung der effektiven Oberfläche erklärt werden könnte, nicht bestätigen, da dazu der Oberflächenzuwachs zu gering ausfällt.

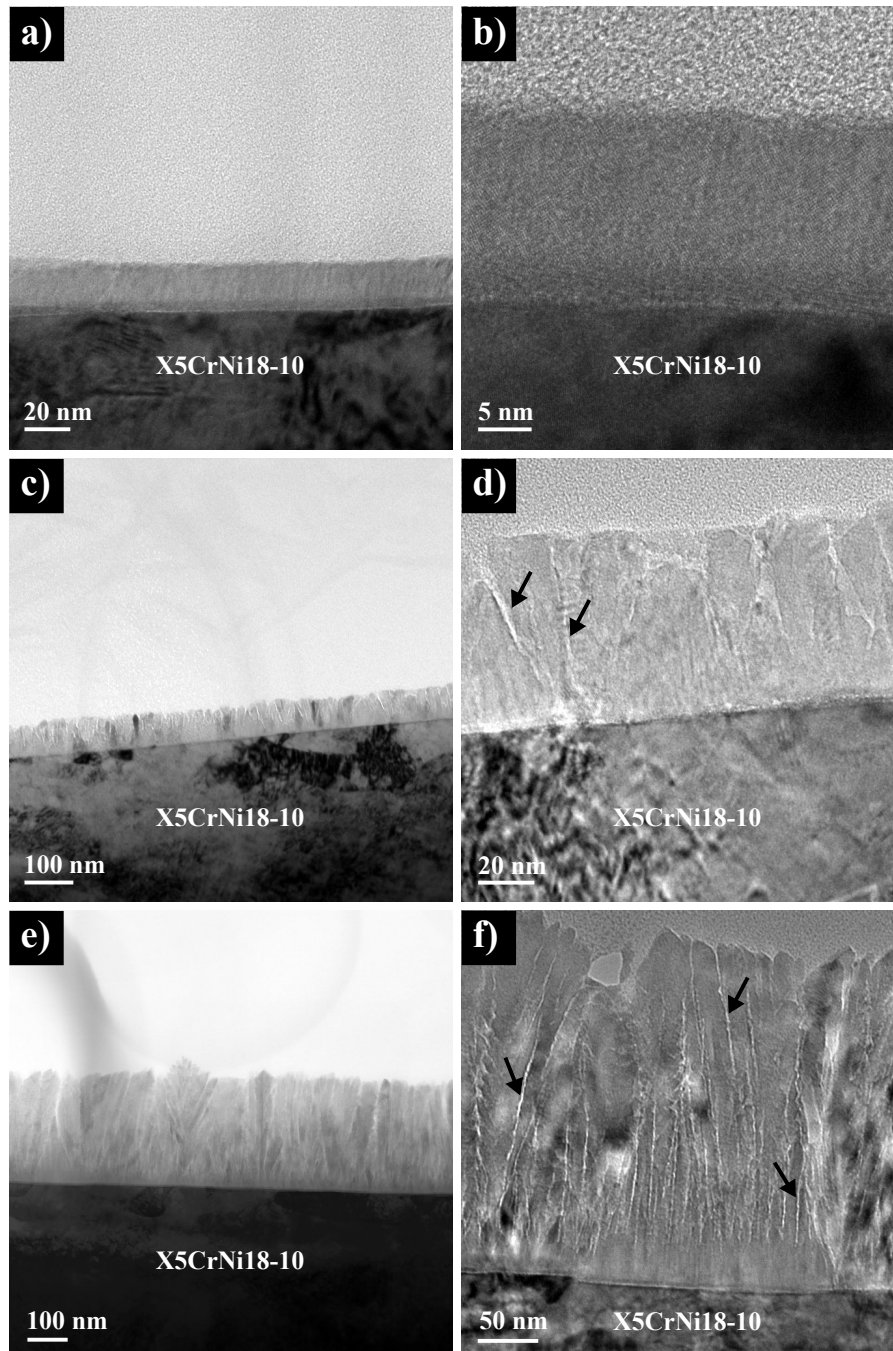
Es ist also anzunehmen, dass das Korrosionsverhalten zusätzlich zur Oberflächenrauheit von anderen Schichteigenschaften beeinflusst wird.

#### 6.1.4.2 Strukturanalyse

Für die Strukturanalyse wurden TEM-geeignete Querschnittproben für alle  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicken präpariert. Gemessen wurde mit einem Jeol 2100F TEM bei einer Betriebsspannung von 200 kV in den Modi Hellfeld-TEM (engl. *bright field TEM*, BF-TEM) und Raster-TEM (engl. *scanning TEM*, STEM). Zusätzlich wurden die Methoden TEM-Beugung und schnelle Fourier-Transformation (engl. *fast fourier transformation*, FFT) angewandt, um Informationen über die kristalline Struktur der Schicht respektive bestimmter Bereiche innerhalb der Schicht zu erhalten.

In Abb. 6.23 sind STEM und BF-TEM Aufnahmen im Querschnitt einer 18 nm, 70 nm und 350 nm  $\text{TiO}_2$  beschichteten X5CrNi18-10 Oberfläche gezeigt. Auffällig ist das säu-

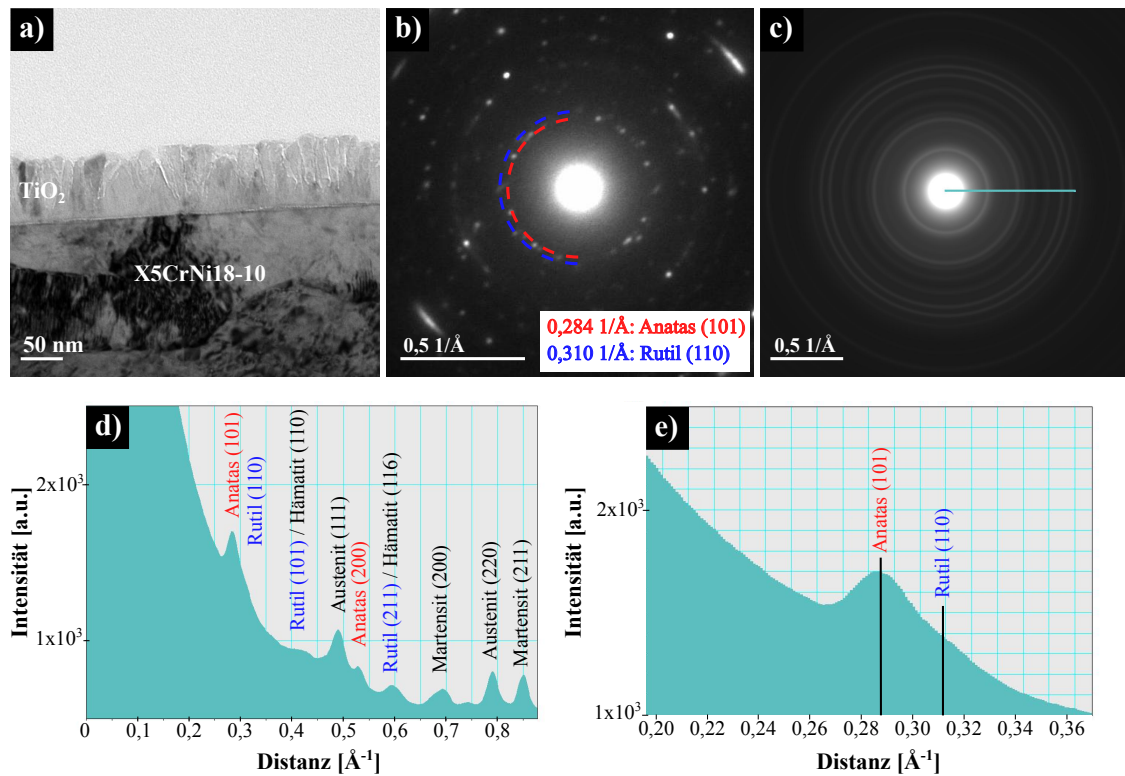




**Abb. 6.23:** STEM und TEM Querschnitt-Aufnahmen einer 18 nm (a,b), 70 nm (c,d) und 350 nm (e,f) TiO<sub>2</sub> besputterten X5CrNi18-10 Oberfläche. Bei der 70 nm und 350 nm Schichtdicke kann säulenartiges Wachstum beobachtet werden. Die Pfeile kennzeichnen amorphe Zwischenräume, die entlang der Korngrenzen verlaufen und sich teilweise an der Oberfläche zu Rissen aufweiten.

lenartige Wachstum, das für die 70 nm und 350 nm  $\text{TiO}_2$ -Schicht in ausgeprägter Form beobachtet werden kann. Dieses säulenartige Wachstum ist gekennzeichnet durch amorphe Zwischenräume entlang der Korngrenzen, die sich oberflächennah zu Rissen aufweiten können. Das Ausmaß dieser amorphen Zwischenräume scheint mit zunehmender Schichtdicke größer zu werden. Bei der 35 nm Schicht (nicht im Bild) lässt sich nur sehr schwach das säulenartige Wachstum erkennen; die durch die elektrochemische Charakterisierung in Hinblick auf Korrosion am besten abschneidende Schicht mit einer Dicke von 18 nm zeigt kein säulenartiges Wachstum. Es besteht die Vermutung, dass zwischen diesen amorphen Zwischenräumen bzw. oberflächennahen Rissen und den Ergebnissen der elektrochemischen Messungen, vor allem der potentiodynamischen Polarisation und elektrochemischen Impedanzspektroskopie ein Zusammenhang bestehen könnte. Zwar konnte die chemische Zusammensetzung dieses amorphen Materials nicht geklärt werden und auch in der Literatur werden diese Zwischenräume eher als leere Zwischenräume oder Risse identifiziert [143, 144], es wäre aber vorstellbar, dass es sich dabei neben dem stöchiometrischen  $\text{TiO}_2$  um Sauerstoff-defizitäres Titandioxid oder metallisches Titan handelt. Der erhöhte Passivstrom könnte auf einen lokal verstärkten Korrosionsangriff an den amorphen Zwischenräumen bzw. Rissen, ähnlich wie bei der Spalt- bzw. Lochfraßkorrosion, zurückgeführt werden. Zwar ist das Korrosionsverhalten von porösem Titandioxid in der Vergangenheit bereits untersucht worden [145–147], allerdings handelte es sich dabei um wirkliche Poren mit einer Größe von einigen  $\mu\text{m}$  und nicht um Zwischenräume mit einer Breite weniger nm. Letztendlich kann auf Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit gemachten Experimente der genaue Mechanismus, der zu einem für höhere Schichtdicken messbar schlechterem Korrosionsverhalten führt, nicht beschrieben werden. Jedoch kann eine strukturelle Veränderung der Schichten, die sich durch säulenartiges Wachstum äußert, in Abhängigkeit der Schichtdicke festgestellt werden. Zudem zeigt die nachfolgende Phasenanalyse, dass die polykristalline Struktur von Schichten, die säulenartiges Wachstum zeigen, aus einer Mischung von Anatas und Rutil aufgebaut ist. Hingegen ist bei Schichten ohne säulenartigem Wachstum eine erhöhte Kristallinität von fast ausschließlich Anatas zu sehen.

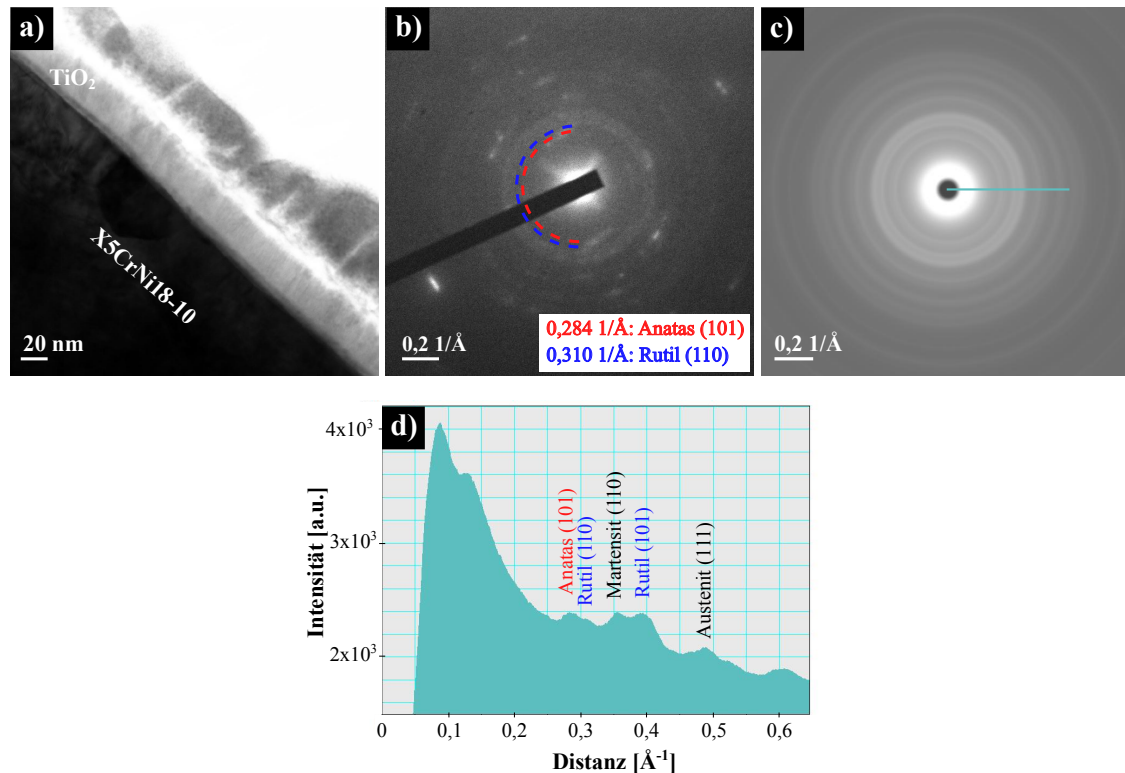
In Abb. 6.24 ist die Strukturanalyse an einer 70 nm  $\text{TiO}_2$  beschichteten X5CrNi18-10 Oberfläche gezeigt. Die durch TEM-Beugung detektierten Reflexe konnten als Anatas, Rutil, Austenit, Martensit und Hämatit identifiziert werden [148]. Die vom X5CrNi18-10 herrührenden Reflexe von Austenit (111) und (220) bzw. Martensit (200) und (211) sind eindeutig und weisen darauf hin, dass sich entweder durch das Schleifen/Polieren der Oberfläche oder durch die TEM-Präparation verformungsinduzierter Martensit gebildet hat. Der deutliche Anatas (101) und (200) Reflex repräsentiert einen hohen Anteil an



**Abb. 6.24:** TEM Strukturanalyse im Querschnitt einer 70 nm  $\text{TiO}_2$  beschichteten X5CrNi18-10 Oberfläche. Die Schicht ist in a) gezeigt (STEM). Im Beugungsbild b) sind die eng zusammenliegenden Reflexe von Anatas (101) und Rutil (110) markiert. Es wurde ein Mittelwert der Intensitäten errechnet c) und entlang der markierten Linie ein Intensitätsprofil d) erstellt. Im vergrößerten Ausschnitt ist die Überlagerung des Anatas (101) und Rutil (110) Reflexes dargestellt. Der polykristalline Anteil der  $\text{TiO}_2$  Schicht ist eine Mischung aus Anatas und Rutil.



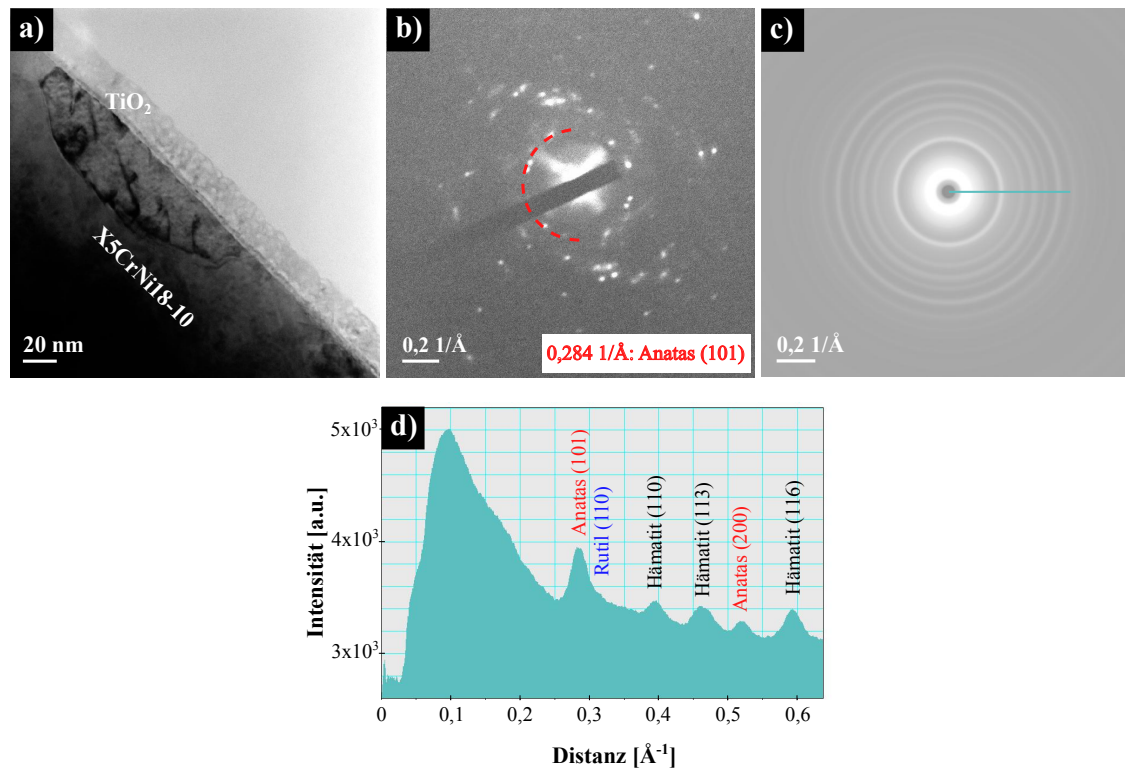
polykristallinem  $\text{TiO}_2$  in Form von Anatas in der Schicht. Die Identifikation von Rutil ist insofern problematisch, da sich viele Rutil Reflexe nicht eindeutig von denen des Hämatits ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) unterscheiden lassen. Dies sind vor allem die Reflexe Rutil (101) und Hämatit (110) bei  $0,403 \text{ \AA}^{-1}$  bzw. Rutil (211) und Hämatit (116) bei  $0,591 \text{ \AA}^{-1}$ . Dennoch ist für Rutil der eindeutige (110) Reflex durch eine Flankenverbreiterung des Anatas (101) Reflexes erkennbar. Im Folgenden geschieht daher die Identifikation von Rutil hauptsächlich durch den (110) Reflex.



**Abb. 6.25:** TEM Strukturanalyse im Querschnitt einer 35 nm  $\text{TiO}_2$  beschichteten X5CrNi18-10 Oberfläche. Die Schicht ist in a) gezeigt (STEM). Im Beugungsbild b) sind die eng zusammenliegenden Reflexe von Anatas (101) und Rutil (110) markiert. Es wurde ein Mittelwert der Intensitäten errechnet c) und entlang der markierten Linie ein Intensitätsprofil d) erstellt. Der polykristalline Anteil der  $\text{TiO}_2$  Schicht ist eine Mischung aus Anatas und Rutil.

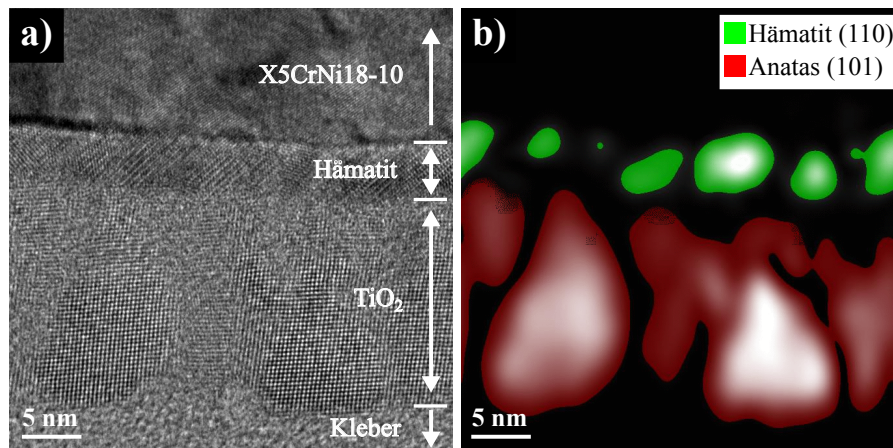
Bei der mit 35 nm  $\text{TiO}_2$  beschichteten X5CrNi18-10 Oberfläche lässt sich ebenfalls eine polykristalline Mischung von Anatas und Rutil feststellen (Abb. 6.25).

Die mit 18 nm  $\text{TiO}_2$  beschichtete X5CrNi18-10 Oberfläche (Abb. 6.26) unterscheidet sich von den höheren Schichtdicken durch einen sehr hohen Anteil an polykristallinem Anatas. Der Rutil (110) Reflex ist äußerst schwach, so dass von einem sehr geringen Rutil Anteil



**Abb. 6.26:** TEM Strukturanalyse im Querschnitt einer 18 nm  $\text{TiO}_2$  beschichteten X5CrNi18-10 Oberfläche. Die Schicht ist in a) gezeigt (STEM). Im Beugungsbild b) ist der ausgeprägte Anatas (101) Reflex markiert. Es wurde ein Mittelwert der Intensitäten errechnet c) und entlang der markierten Linie ein Intensitätsprofil d) erstellt. Die  $\text{TiO}_2$  Schicht hat einen sehr hohen Anteil an polykristallinem Anatas. Rutil ist äußerst schwach vorhanden, mittels selektiver Phasenanalyse (Abb. 6.27) können die Reflexe bei  $0,403 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0,466 \text{ \AA}^{-1}$  und  $0,594 \text{ \AA}^{-1}$  als Hämatit (110), (113) und (116) identifiziert werden.

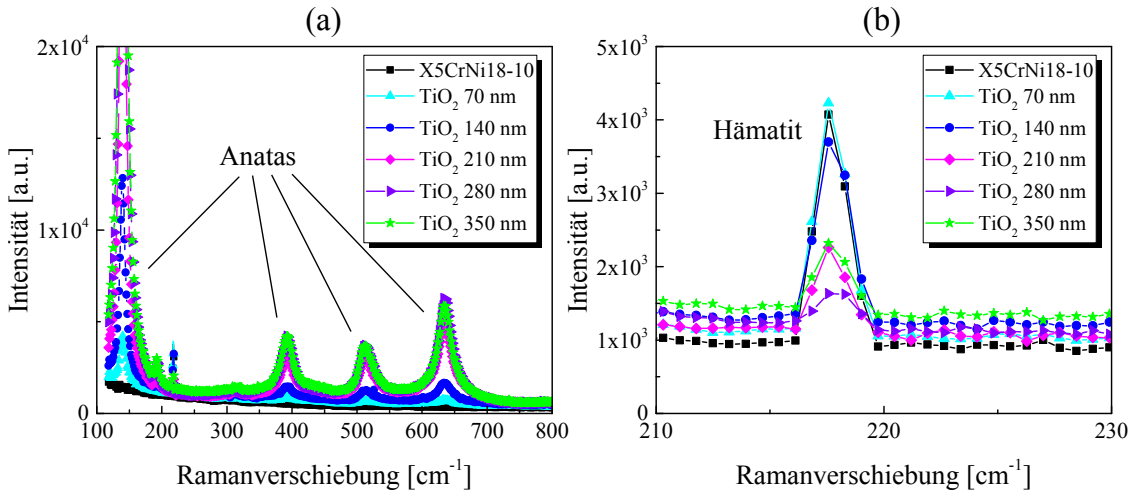
ausgegangen werden kann. Da die nicht eindeutigen, mit denen des Hämatit überlagerten Reflexe jedoch eine hohe Intensität aufweisen, wurde mittels selektiver Phasenanalyse anhand der FFT die lokale Zuordnung dieser Reflexe bestimmt (Abb. 6.27). Dabei zeigte sich, dass diese Reflexe ausschließlich in einer Zwischenschicht zu lokalisieren sind, die durch EDX-Analyse als Passivschicht von X5CrNi18-10 identifiziert werden konnte. Dies bekräftigt die Vermutung, dass diese Reflexe Hämatit zuzuordnen sind.



**Abb. 6.27:** Hochauflösende TEM-Aufnahme im Querschnitt einer 18 nm TiO<sub>2</sub> beschichteten X5CrNi18-10 Oberfläche (a) mit zugehöriger selektiver Phasenanalyse der FFT (b). Der hohe Kristallinitätsgrad von Anatas (101) und die lokalisierte Existenz von Hämatit (110) in der Passivschicht von X5CrNi18-10 sind deutlich erkennbar.

Zudem zeigen Messungen zur Ramanspektroskopie (Abb. 6.28), dass die bei einer Ramanverschiebung von ca.  $220\text{ cm}^{-1}$  auftretende Hämatit Schwingungsmode [149, 150] für größere Schichtdicken tendenziell abnimmt, also auf einen Einfluss des Substrats zurückzuführen ist. Jedoch konnte mittels Ramanspektroskopie nur Anatas als alleinige TiO<sub>2</sub>-Phase detektiert werden, Rutil war nicht nachzuweisen.

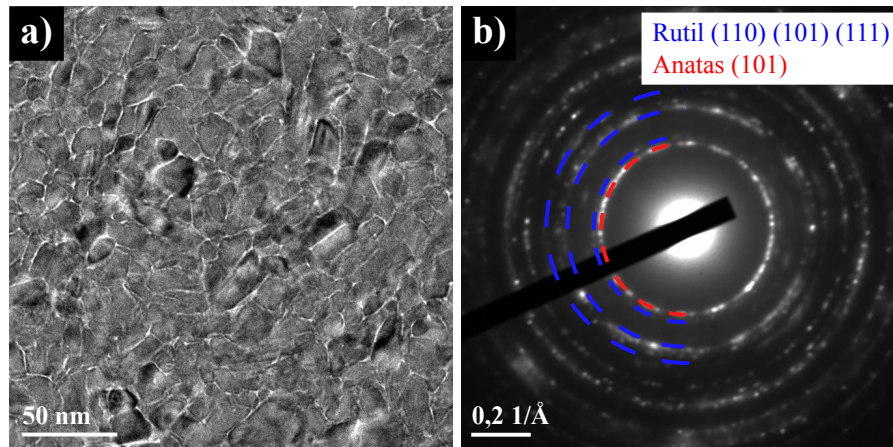
Um zu klären, ob durch die TEM-Präparation eine Umwandlung von Anatas zu Rutil stattfindet, wurde für die 70 nm TiO<sub>2</sub>-Beschichtung eine TEM-Aufsicht Probe hergestellt, die nicht durch das konventionelle Verfahren, sondern über einen Ätz-Prozess präpariert wurde. Dabei wurde die beschichtete Stahlprobe in 80 °C heißem Königswasser vollständig aufgelöst. Da die TiO<sub>2</sub>-Schicht selbst unlöslich in Königswasser ist, konnte diese nach mehrmaligem Filtrieren in Form kleiner Flitter extrahiert werden. Die Flitter wurden in Wasser gelöst und ein Tropfen dieser Lösung auf ein TEM-geeignetes Kupfernetz mit einer Pipette gebracht und getrocknet. Die TEM Aufnahme eines solchen Flitters mit dazugehöriger Beugung ist in Abb. 6.29 gezeigt. Durch den Doppelring bei ca.  $0,3\text{ Å}^{-1}$  konnte sowohl Anatas (101), als auch Rutil (110) nachgewiesen werden. Ferner konnten



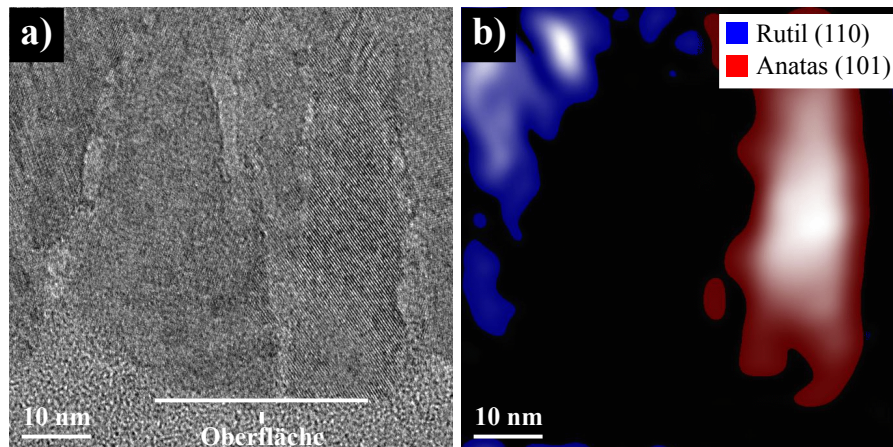
**Abb. 6.28:** Ramanspektroskopie verschiedener  $\text{TiO}_2$  besputterter X5CrNi18-10 Oberflächen. Die  $\text{TiO}_2$ -Modifikation Anatase ist durch die ausgeprägte  $E_g$ -Schwingung bei  $145\text{ cm}^{-1}$  und  $640\text{ cm}^{-1}$  [62] klar erkennbar (a). Rutil konnte nicht nachgewiesen werden. Die tendenzielle Abnahme der Hämatit Schwingungsmoden bei ca.  $220\text{ cm}^{-1}$  für größere  $\text{TiO}_2$  Schichtdicken deutet darauf hin, dass Hämatit auf die Passivschicht von X5CrNi18-10 zurückzuführen ist (b).

die Rutil Reflexe (101) und (111) identifiziert werden. Diese Messung lässt vermuten, dass die Existenz von Rutil nicht auf die Präparation der TEM-Querschnitt Proben zurückzuführen ist. Zudem lassen sich in der Aufsicht gut die amorphen Zwischenräume erkennen, die sich in Form und Geometrie mit den Befunden der Querschnittsanalyse decken.

Die amorphen Zwischenräume verlaufen entlang von Korngrenzen, die in ihrer Form auf das polykristalline Wachstum der gesputterten  $\text{TiO}_2$  Schicht zurückzuführen sind. Ein säulenartiges Wachstum mit sehr ähnlichem Verlauf der Korngrenzen wird für gesputterte Dünnschichten in [151–153] beschrieben. In den Abbildungen 6.30 - 6.32 sind hochauflösende TEM-Aufnahmen von Bereichen mit diesen Zwischenräumen gezeigt. Die selektive Phasenanalyse der FFT für Anatase (101) und Rutil (110) bestätigt, dass die Zwischenräume entlang von Korngrenzen verlaufen. Die Zwischenräume sind jedoch zu breit und trennen nicht immer unterschiedlich orientierte Kristallite, um als klassische Korngrenze verstanden zu werden. Sie erstrecken sich von der Oberfläche bis in eine Tiefe, die in einem Abstand von ca. 20 nm zur Oberfläche des Stahlsubstrats liegt. Somit ist auch für Schichtdicken, die säulenartiges Wachstum zeigen, der erste, ca. 20 nm dicke Bereich der  $\text{TiO}_2$ -Schicht frei von diesen amorphen Zwischenräumen (Abb. 6.33).

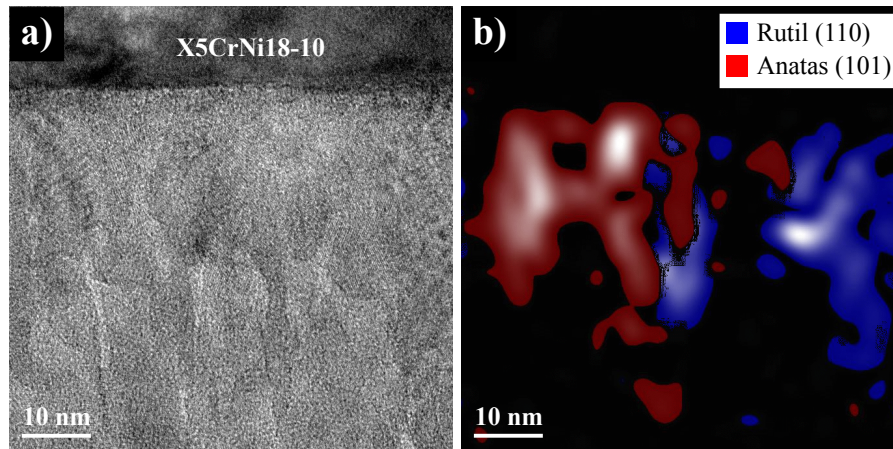


**Abb. 6.29:** TEM-Aufsicht eines 70 nm  $\text{TiO}_2$  Flitters (a) mit zugehöriger Beugungsaufnahme (b). Der Anatas (101) und Rutil (110) Reflex konnte klar identifiziert werden.

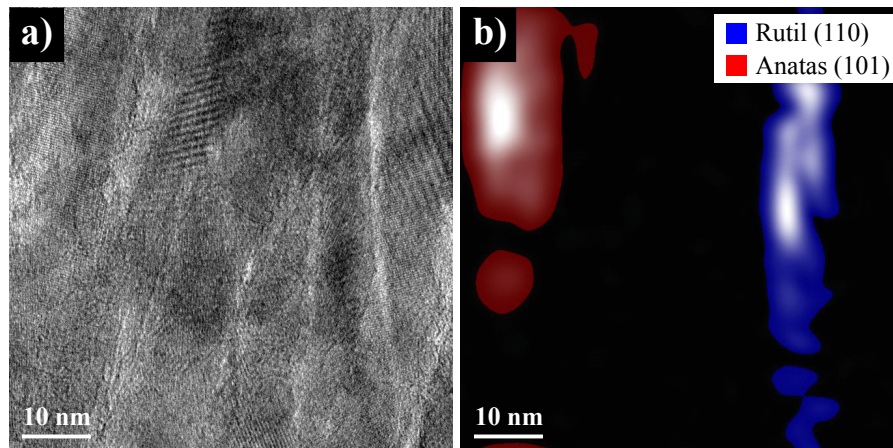


**Abb. 6.30:** Hochauflösende TEM-Aufnahme im Querschnitt einer 70 nm  $\text{TiO}_2$  beschichteten X5CrNi18-10 Oberfläche (a) mit zugehöriger selektiver Phasenanalyse der FFT (b). Der Ausschnitt zeigt einen oberflächennahen Bereich, deutlich zu erkennen sind amorphe Zwischenräume entlang der Korngrenzen. Anatas (101) und Rutil (110) konnte nachgewiesen werden.

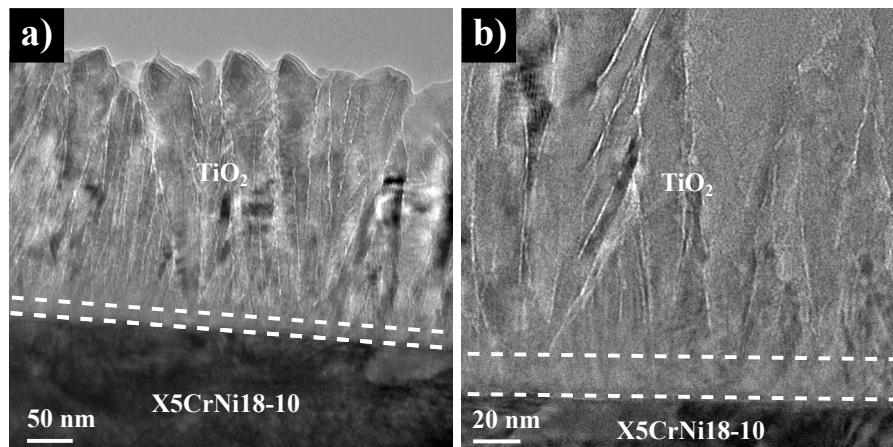




**Abb. 6.31:** Hochauflösende TEM-Aufnahme im Querschnitt einer 70 nm TiO<sub>2</sub> beschichteten X5CrNi18-10 Oberfläche (a) mit zugehöriger selektiver Phasenanalyse der FFT (b). Der Ausschnitt zeigt einen Bereich nahe des X5CrNi18-10 Substrats, deutlich zu erkennen sind amorphe Zwischenräume entlang der Korngrenzen. Anatas (101) und Rutil (110) konnte nachgewiesen werden.



**Abb. 6.32:** Hochauflösende TEM-Aufnahme im Querschnitt einer 350 nm TiO<sub>2</sub> beschichteten X5CrNi18-10 Oberfläche (a) mit zugehöriger selektiver Phasenanalyse der FFT (b). Deutlich zu erkennen sind amorphe Zwischenräume entlang der Korngrenzen. Anatas (101) und Rutil (110) konnte nachgewiesen werden.

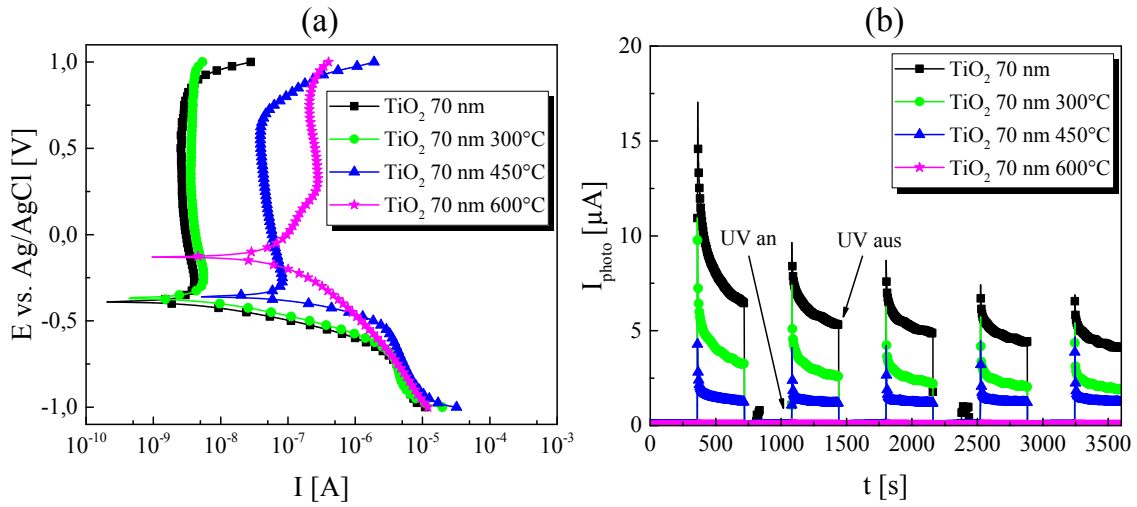


**Abb. 6.33:** TEM-Aufnahme im Querschnitt einer 350 nm  $\text{TiO}_2$  beschichteten X5CrNi18-10 Oberfläche (a) mit vergrößerter Darstellung (b). Der durch die gestrichelten Linien gekennzeichnete Bereich von ca. 20 nm ist nahezu frei von amorphen Zwischenräumen.

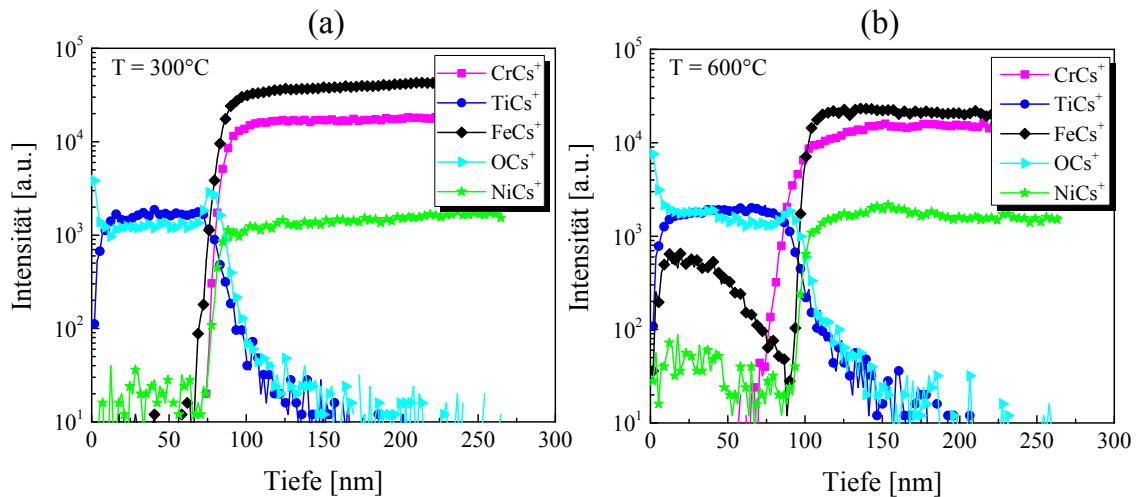
### 6.1.5 Thermisches Ausheilen

Um die Auswirkungen einer nachträglichen Wärmebehandlung der Proben auf das anodische und photokathodische Korrosionsverhalten zu untersuchen, wurden die gesputterten  $\text{TiO}_2$ -Schichten für die Dauer von einer Stunde in Ar-Gas Atmosphäre zwischen 300 °C und 600 °C erhitzt und anschließend mittels potentiodynamischer Polarisationsmessung und Photostrommessung analysiert (Abb. 6.34). Gegenüber der nicht getemperten Probe konnte eine mit steigender Temperatur erhöhte Aktiv- sowie Passivstromdichte und somit eine Verschlechterung der Korrosionseigenschaften beobachtet werden. Zudem zeigte sich, dass der Photostrom mit zunehmender Temperatur abnimmt und bei der mit 600 °C getemperten Probe nahezu null ist.

Mögliche Diffusion der Legierungselemente des X5CrNi18-10 in die  $\text{TiO}_2$ -Schicht wurde mittels Sekundärionen-Massenspektroskopie (engl. *secondary ion mass spectroscopy*, SIMS) untersucht. In Abb. 6.35 ist die Tiefenverteilung verschiedener Elemente gezeigt. Es wurde eine 5 keV Cs-Sputterquelle verwendet und die korrespondierenden Massenzahlen einfach-geladener  $\text{CsX}^+$ -Ionen ( $\text{X}=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{O}$ ) mit einem Quadrupolfilter detektiert. Es ist ersichtlich, dass bei einer Wärmebehandlung von 600 °C die Hauptlegierungselemente Eisen, Chrom und Nickel signifikant in die  $\text{TiO}_2$ -Schicht diffundieren. Dies konnte bereits bei 450 °C festgestellt werden. Vor allem ist die Diffusion von Eisen eklatant. Mehrere Autoren haben bereits festgestellt, dass eine auf Diffusion basierende Dotierung von  $\text{TiO}_2$  mit Eisen die Photoaktivität in hohem Maße beeinflussen kann.



**Abb. 6.34:** (a) Potentiodynamische Polarisationsmessung und (b) Photostrommessung in 0,5 M NaCl-Lösung für eine mit unterschiedlichen Temperaturen wärmebehandelten 70 nm  $\text{TiO}_2$ -Schicht.



**Abb. 6.35:** Mittels SIMS bestimmte Element-Tiefenverteilung einer 70 nm  $\text{TiO}_2$ -Schicht für eine Ausheil-Temperatur von (a)  $300^\circ\text{C}$  und (b)  $600^\circ\text{C}$ . Bei einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  ist eine signifikante Diffusion von Fe, Cr und Ni in die  $\text{TiO}_2$ -Schicht festzustellen.

So konnte eine Rot-Verschiebung im Absorptionsspektrum von dünnen, mittels Sol-Gel Verfahren hergestellten,  $\text{TiO}_2$ -Schichten beobachtet werden [154], für die die Diffusion von Eisen als Grund angegeben wird. Zwar würden die Eisenatome nicht direkt mit dem Titandioxid reagieren, jedoch die Gitterstruktur verändern, so dass Übergänge der 3d-Elektronen und somit das Absorptionsverhalten der Schicht bei UV-Bestrahlung beeinflusst wird. In [155] wird argumentiert, dass  $\text{Fe(III)}$ -Ionen als Loch-Fallen fungieren



können, wodurch die Rekombinationsrate erhöht würde.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit unterschiedlichen Temper-Parametern (Zeit, Temperatur, Atmosphäre) experimentiert, da jedoch keine der wärmebehandelten Proben verbesserte Eigenschaften als die entsprechende Referenzprobe zeigte, wurde auf Thermisches Ausheilen gänzlich verzichtet.

### 6.1.6 Zusammenfassung und Diskussion

Es konnte gezeigt werden, dass reaktiv gesputterte  $\text{TiO}_2$ -Beschichtungen einen sehr guten anodischen Korrosionsschutz für X5CrNi18-10 Edelstahl in 0,5 M NaCl-Lösung bieten. Potentiodynamische Polarisationsmessungen verdeutlichten dies durch eine signifikante Reduktion des Aktiv- und Passivstroms ( $I_{\text{akt}}$  bzw.  $I_{\text{pass}}$ ) sowie der Inhibition von Lochfraß. Zudem konnte eine klare Tendenz nachgewiesen werden, dass die Korrosionsbeständigkeit dünner Schichten, solange sie deckend sind, besser ist als die dickerer Schichten. So ist der beste Korrosionsschutz durch eine 18 nm  $\text{TiO}_2$ -Schicht gegeben. Messungen zur elektrochemischen Impedanzspektroskopie bekräftigten dies, indem gezeigt werden konnte, dass der Schichtwiderstand  $R_S$  der  $\text{TiO}_2$ -Schichten mit abnehmender Schichtdicke zunimmt. Dies korreliert sehr gut mit der beobachteten Reduktion des Passivstroms. Ein hoher Schichtwiderstand bedeutet, dass sowohl ionische als auch elektronische Ströme durch die  $\text{TiO}_2$  Schicht gehemmt werden und somit die elektrochemische Wechselwirkung des Substrats mit dem Elektrolyten abgeschwächt wird.

Durch weitere elektrochemische und strukturelle Untersuchungen konnte eine klare Schichtdickenabhängigkeit dreier Faktoren nachgewiesen werden, die Einfluss auf das Korrosionsverhalten der beschichteten X5CrNi18-10 Oberflächen haben können und so eine mögliche Erklärung für die beobachtete Abhängigkeit des Korrosionsverhaltens von der Schichtdicke liefern können.

- **Oberflächenrauheit:** AFM und REM Aufnahmen von den Oberflächen der verschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Beschichtungen zeigen deutlich, dass mit zunehmender Schichtdicke die Oberflächenrauheit und somit die effektive Oberfläche ansteigt. Eine Vergrößerung der Oberfläche würde die Zahl elektrochemischer Reaktionen zwischen der Schicht und dem Elektrolyten erhöhen, dabei wäre ein linearer Zusammenhang zu vermuten. Eine lineare Abhängigkeit des Passivstroms von der Oberflächenrauheit konnte anhand von unterschiedlich rauen, aber mit der gleichen Schichtdicke (70 nm) besputterten Proben gezeigt werden. Da das Verhalten des Passivstroms für unterschiedliche Schichtdicken jedoch nicht-linear ist, ist anzunehmen, dass außer der Oberflächenrauheit weitere Schichteigenschaften Einfluss auf das Korrosions-

verhalten haben.

- **Sauerstoff-Defekte/Leitfähigkeit:** Durch Mott-Schottky Analyse konnte gezeigt werden, dass die Donatorendichte  $N_D$  und damit die Anzahl der Sauerstoff-Defekte mit größer werdenden Schichtdicken ansteigt. Die  $\text{TiO}_2$ -Schichten werden dadurch leitfähiger, wodurch das durch elektrochemische Impedanzspektroskopie gemessene Widerstandsverhalten erklärt werden kann. Eine zunehmende elektronische Leitfähigkeit der Schicht könnte Elektronentransferprozesse an der Phasengrenze Schicht/Elektrolyt begünstigen und damit kathodische Reaktionen beschleunigen. Allerdings konnte für Schichten höherer Donatorendichte keine signifikante Reduktion des elektrischen Widerstandes der elektrochemischen Doppelschicht  $R_{DS}$  nachgewiesen werden. Demnach würde die elektronische Wechselwirkung der Schicht mit dem Elektrolyten durch die erhöhte Leitfähigkeit unbeeinflusst bleiben. Dass durch die erhöhte Konzentration an Sauerstofffehlstellen ein zunehmender Sauerstofftransport vom Elektrolyten zum Substrat, wie es im Punkt Defekt Modell für passivierbare Metalle propagiert wird, stattfindet und dadurch der erhöhte Passivstrom  $I_{\text{pass}}$  durch Oxidation der Substratoberfläche zustande kommt, wäre zwar ein denkbare Szenario, allerdings wäre die Spannungsunabhängigkeit von  $I_{\text{pass}}$  dadurch nicht erklärbar. Vielmehr wird angenommen, dass durch  $I_{\text{pass}}$  tatsächlich der Ionenstrom vom Substrat zum Elektrolyt durch die Schicht, wie in Abschnitt 3.1.5 für passiviertes Eisen beschrieben, gemessen wird. Ein klarer Einfluss der Sauerstoff-Defekte auf das Korrosionsverhalten konnte aber nicht nachgewiesen werden.
- **Säulenartiges Wachstum:** TEM-Untersuchungen im Querschnitt der  $\text{TiO}_2$ -Schichten weisen auf säulenartiges Wachstum hin. Dieses Phänomen ist für höhere Schichtdicken deutlich erkennbar, während es bei kleineren Schichtdicken kaum (35 nm  $\text{TiO}_2$ ) bzw. überhaupt nicht (18 nm  $\text{TiO}_2$ ) zu beobachten ist. Das säulenartige Wachstum ist gekennzeichnet durch amorphe Zwischenräume, die entlang der Korngrenzen verlaufen. An der Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ -Schichten können sich diese Zwischenräume zu Rissen aufweiten. Es wäre denkbar, dass ein verstärkter lokaler Korrosionsangriff an diesen amorphen Zwischenräumen stattfinden kann. Die  $\text{TiO}_2$ -Phasen Anatas und Rutil sind für die Schichten nachweisbar. Dabei ist der Anteil an Rutil für sehr kleine Schichtdicken (18 nm) äußerst gering. Die 18 nm  $\text{TiO}_2$ -Schicht, die kein säulenartiges Wachstum zeigt, zeichnet sich durch eine sehr hohe Schichtqualität mit hohem Grad an Kristallinität (Anatas) aus.

Hinsichtlich des photokathodischen Korrosionsschutzes konnte gezeigt werden, dass die prinzipiellen Bedingungen durch gesputtertes  $\text{TiO}_2$  gegeben sind. So war es möglich,

das elektrochemische Potential  $\text{TiO}_2$ -beschichteter X5CrNi18-10 Oberflächen durch UV-Bestrahlung um ca. 0,4 V zu verringern und damit auf einen Wert einzustellen, der unterhalb dem des X5CrNi18-10 liegt, wodurch ein photoinduziertes kathodisches Polarisieren der Oberfläche möglich wäre. Zudem konnte durch elektrochemische Impedanzspektroskopie die Phototaktivität der  $\text{TiO}_2$ -Schichten aufgrund des Widerstandsverhaltens unter Beleuchtung nachgewiesen werden. Auch die durch Mott-Schottky Analyse bestimmte Steigerung der Donatorendichte  $N_D$  sowie die Abnahme des Flachbandpotentials  $E_{fb}$  im beleuchteten Zustand weisen auf die Generierung freier Ladungsträger hin.

Mittels potentiodynamischer Polarisationsmessungen wurde der spannungsabhängige Verlauf des Photostroms  $I_{photo}$  gemessen. Dabei zeigte sich die für einen Schottky-Kontakt erwartete Charakteristik durch eine exponentielle Zunahme von  $I_{photo}$  über einen Spannungsbereich von ca. 0,25 V. Darüber hinaus konnte die Existenz eines Schottky-Kontakts zwischen den  $\text{TiO}_2$ -Schichten und X5CrNi18-10 durch weitere Messungen nachgewiesen werden. Der Photostrom erreicht zwischen 0 V und 0,5 V vs. Ag/AgCl einen nahezu gesättigten Wert. Es zeigte sich, dass in diesem Spannungsbereich  $I_{photo}$  ab einer Schichtdicke von 140 nm mit zunehmender Schichtdicke abnimmt. Ein Grund dafür könnte durch die geringe Elektronenmobilität (vgl. Tab. 2.4) innerhalb der  $\text{TiO}_2$ -Schicht gegeben sein, wodurch die Rekombinationsrate der Elektron-Loch Paare bei höheren Schichtdicken größer wäre, da die  $\text{TiO}_2$ -Schicht somit den Elektronenfluss zum Metall behindert. Photostrommessungen mit geeigneten Filtern bekräftigten diese Vermutung.

Versuche, die gesputterten Schichten nachträglich thermisch auszuheilen, scheiterten an einer nachweisbaren Diffusion der Hauptlegierungselemente von X5CrNi18-10 in die  $\text{TiO}_2$ -Schicht, was in einer sowohl anodisch als auch photokathodisch schlechteren Schutzwirkung resultierte.

## 6.2 Ionenstrahlsynthetisiertes Titandioxid

In diesem Abschnitt werden Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von X5CrNi18-10-Oberflächen mit implantiertem, ionenstrahlsynthetisiertem  $\text{TiO}_2$  vorgestellt und diskutiert. Da eine konventionelle Beschichtung, wie die im vorherigen Abschnitt vorgestellten gesputterten  $\text{TiO}_2$ -Schichten, durch das Auftreten von Rissen, Porositäten oder Delamination in speziellen Anwendungsfällen versagen kann, soll hier als alternative Herstellungsmethode die Ionenimplantation näher untersucht werden. Die Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Martin Decker im Rahmen einer Diplomarbeit erarbeitet [56].

### 6.2.1 Präparation und Probenherstellung

Die verwendeten X5CrNi18-10 Substrate wurden, wie in 6.1.1 beschrieben, zugeschnitten, geschliffen und poliert. Anschließend erfolgte eine erste Implantation von  $\text{Ti}^+$ -Ionen mit einem Mittelstrom-Implanter NV-3204 der Firma Eaton. In einem darauf folgenden, zweiten Implantationsschritt wurden  $\text{O}^+$ -Ionen im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 (O:Ti) implantiert. Die Energie der Sauerstoffionen wurde dabei so angepasst, dass das Maximum der zuvor mittels TRIM-Software [156] simulierten, gaußförmigen Reichweitenverteilung mit dem für die Titan-Implantation ermittelten Wert übereinstimmte. Um die Korrosionsbeständigkeit der implantierten Proben in Abhängigkeit der beiden Prozessparameter Energie und Fluenz zu untersuchen, wurde für drei feste Energien ( $\text{Ti}^+$ : 50 keV, 100 keV, 150 keV) die Fluenz über einen weiten Bereich variiert ( $\text{Ti}^+$ :  $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ – $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ). Um mögliche Strahlenschäden auszuheilen und eine Kristallisation des implantierten Titandioxids zu bewirken, wurden die Proben teilweise bei 200 °C bzw. 400 °C für 30 min unter Ar-Atmosphäre getempert. Insgesamt wurden 45 verschiedene Proben hergestellt, eine Auflistung aller entsprechenden Prozessparameter ist in Tab. 6.8 dargestellt.

$^{48}\text{Ti}^+$	$^{48}\text{Ti}^+$	$^{16}\text{O}^+$	$^{16}\text{O}^+$	T
Energie [keV]	Fluenz [ $\text{cm}^{-2}$ ]	Energie [keV]	Fluenz [ $\text{cm}^{-2}$ ]	[°C]
150	$5 \cdot 10^{17}$	55	$1 \cdot 10^{18}$	–, 200, 400
150	$2 \cdot 10^{17}$	55	$4 \cdot 10^{17}$	–, 200, 400
150	$1 \cdot 10^{17}$	55	$2 \cdot 10^{17}$	–, 200, 400
150	$5 \cdot 10^{16}$	55	$1 \cdot 10^{17}$	–, 200, 400
150	$1 \cdot 10^{16}$	55	$2 \cdot 10^{16}$	–, 200, 400
150	$5 \cdot 10^{15}$	55	$1 \cdot 10^{16}$	–, 200, 400
100	$1 \cdot 10^{17}$	38	$2 \cdot 10^{17}$	–, 200, 400
100	$5 \cdot 10^{16}$	38	$1 \cdot 10^{17}$	–, 200, 400
100	$1 \cdot 10^{16}$	38	$2 \cdot 10^{16}$	–, 200, 400
100	$5 \cdot 10^{15}$	38	$1 \cdot 10^{16}$	–, 200, 400
50	$1 \cdot 10^{17}$	20	$2 \cdot 10^{17}$	–, 200, 400
50	$5 \cdot 10^{16}$	20	$1 \cdot 10^{17}$	–, 200, 400
50	$1 \cdot 10^{16}$	20	$2 \cdot 10^{16}$	–, 200, 400
50	$5 \cdot 10^{15}$	20	$1 \cdot 10^{16}$	–, 200, 400
Referenz	Referenz	Referenz	Referenz	–, 200, 400

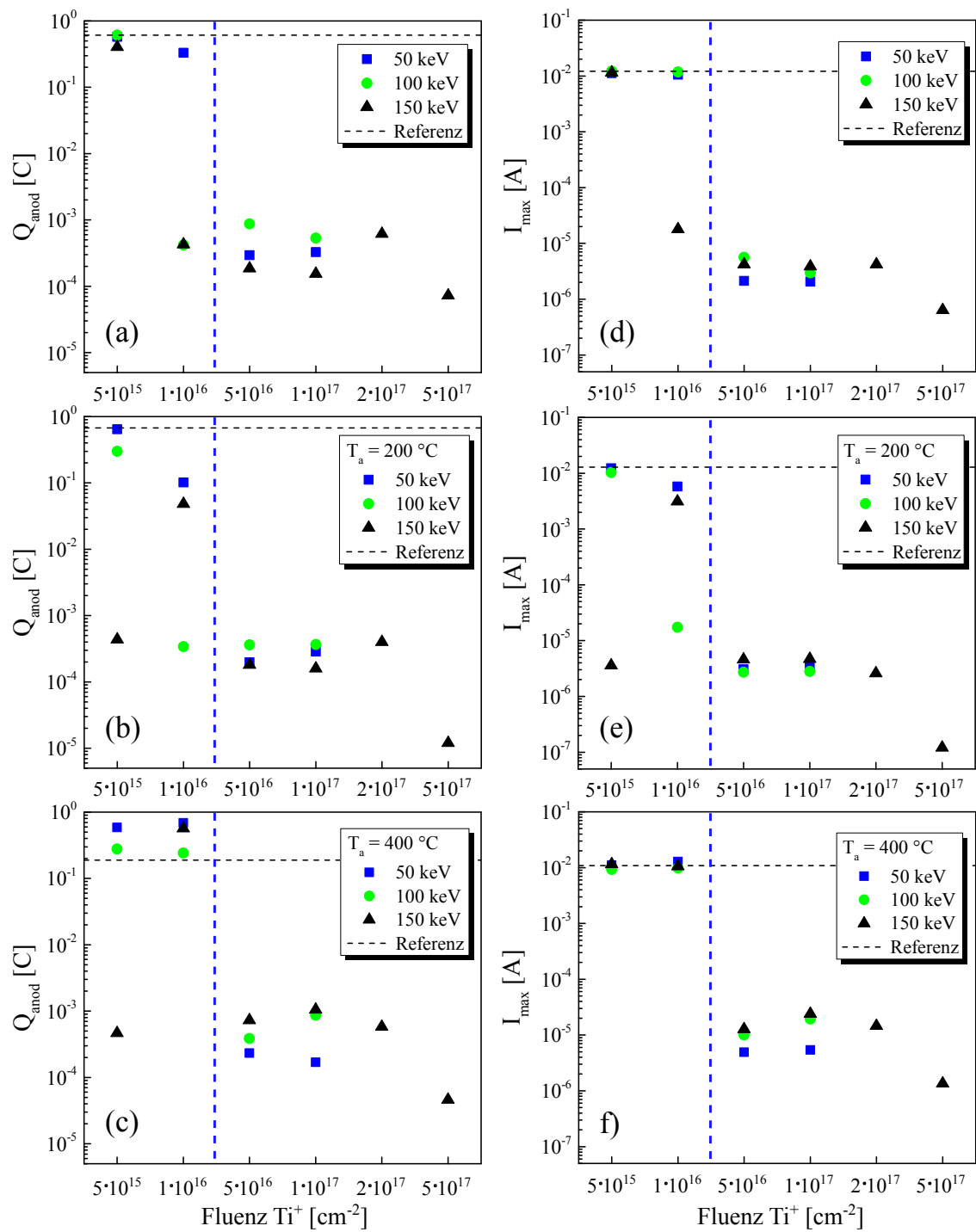
**Tab. 6.8:** Übersicht aller hergestellten Proben mit zugehörigen Implantationsparametern Energie und Fluenz, sowie der vorherrschenden Temperatur der nachfolgenden Wärmebehandlung. Bei den als Referenz gekennzeichneten Proben handelt es sich um nicht implantierte X5CrNi18-10 Proben.

### 6.2.2 Potentiodynamische Polarisationsmessung

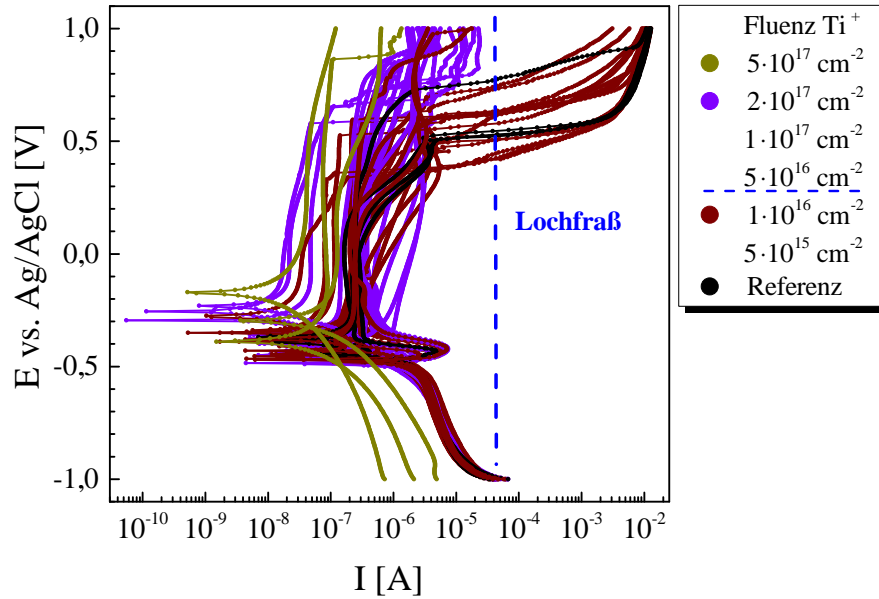
Die Potentiodynamischen Polarisationsmessungen wurden wie bei den  $\text{TiO}_2$ -gesputterten Schichten in 110 ml 0,5 M NaCl-Lösung mit einer drei-Elektroden Anordnung durchgeführt. Neben der qualitativen Beurteilung der Korrosionsneigung verschieden implantierter Proben durch Interpretation des Kurvenverlaufs, sowie durch nachträgliche mikroskopische Untersuchungen, wurden für eine quantitative Bewertung hauptsächlich die im anodischen Bereich geflossene Ladung  $Q_{\text{anod}}$  und der Maximalstrom  $I_{\text{max}}$  als charakteristisch und meist aussagekräftig erachtet.

In Abb. 6.36 ist die ermittelte anodische Ladung  $Q_{\text{anod}}$  und der Maximalstrom  $I_{\text{max}}$  in Abhängigkeit der  $\text{Ti}^+$ -Fluenz für rein implantierte Proben sowie bei 200 °C und 400 °C getemperten Proben gezeigt. Eine klare Energie- oder Temperaturabhängigkeit ist nicht ersichtlich, obwohl die bei 200 °C getemperten Proben eine etwas geringere anodische Ladung und einen teils kleineren Maximalstrom aufzeigen und somit den besten Korrosionsschutz bewirken. Dennoch wird ganz klar deutlich, dass für die Fluenz ein Schwellenwert bei  $D_{\text{Ti}^+} \geq 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  existiert, ab dem sowohl  $Q_{\text{anod}}$  als auch  $I_{\text{max}}$  um ca. drei Größenordnungen abfallen und sich somit die Korrosionsresistenz signifikant verbessert. Durch mikroskopische Untersuchungen konnte bestätigt werden, dass bei Proben mit  $D_{\text{Ti}^+} \geq 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  kein oder nur äußerst schwacher Lochfraß aufgetreten ist. Dies lässt sich qualitativ auch anhand der Potentiodynamischen Polarisationsmesskurven erkennen (Abb. 6.37). So fließt ausschließlich bei Proben, die mit einer Fluenz unterhalb der Mindestfluenz implantiert wurden, sowie bei den X5CrNi18-10 Referenz-Proben ein sehr hoher Maximalstrom über einen weiten Spannungsbereich, was als Indikator für Lochfraßkorrosion anzusehen ist. Der Maximalstrom für Proben mit  $D_{\text{Ti}^+} \geq 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ist im Vergleich dazu eher gering.

Die Korrosionsbeständigkeit von X5CrNi18-10 in Hinblick auf die Anfälligkeit des Stahls gegenüber Lochfraßkorrosion in chloridhaltigen Medien kann also durch ionenstrahlsynthetisiertes Titandioxid signifikant verbessert werden. Jedoch muss bei der Implantation eine Mindestfluenz von  $D_{\text{Ti}^+} \geq 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  beachtet werden. Diese Mindestfluenz entspricht einem  $\text{TiO}_2$ -Schichtdickenäquivalent von ca. 15 nm. Diese geringe Schichtdicke unterstreicht die hohe Wirksamkeit von  $\text{TiO}_2$  als Korrosionsschutz für X5CrNi18-10. Zudem korreliert dieses Schichtdickenäquivalent äußerst gut mit den Messungen an gesputterten  $\text{TiO}_2$ -Schichten. Denn in Abschnitt 6.1.2.1 wurde gezeigt, dass bei einer Schichtdicke von 9 nm noch signifikant Lochfraß festgestellt werden konnte, während eine 18 nm  $\text{TiO}_2$ -Schicht bereits sehr guten Korrosionsschutz bietet. Eine deckende, vor Lochfraß effektiv schützende Schicht ist also bei einer Schichtdicke von 9-18 nm zu erwarten. Das für die



**Abb. 6.36:** Durch potentiodynamische Polarisation in 0,5 M NaCl-Lösung bestimmte anodisch umgesetzte Ladung  $Q_{\text{anod}}$  (a-c) und Maximalstrom  $I_{\text{max}}$  (d-f) von  $\text{TiO}_2$ -implantierten X5CrNi18-10 Oberflächen. Die blau gestrichelte Linie verdeutlicht die Existenz einer Mindestfluenz, ab der die Korrosionsresistenz bedeutend zunimmt.



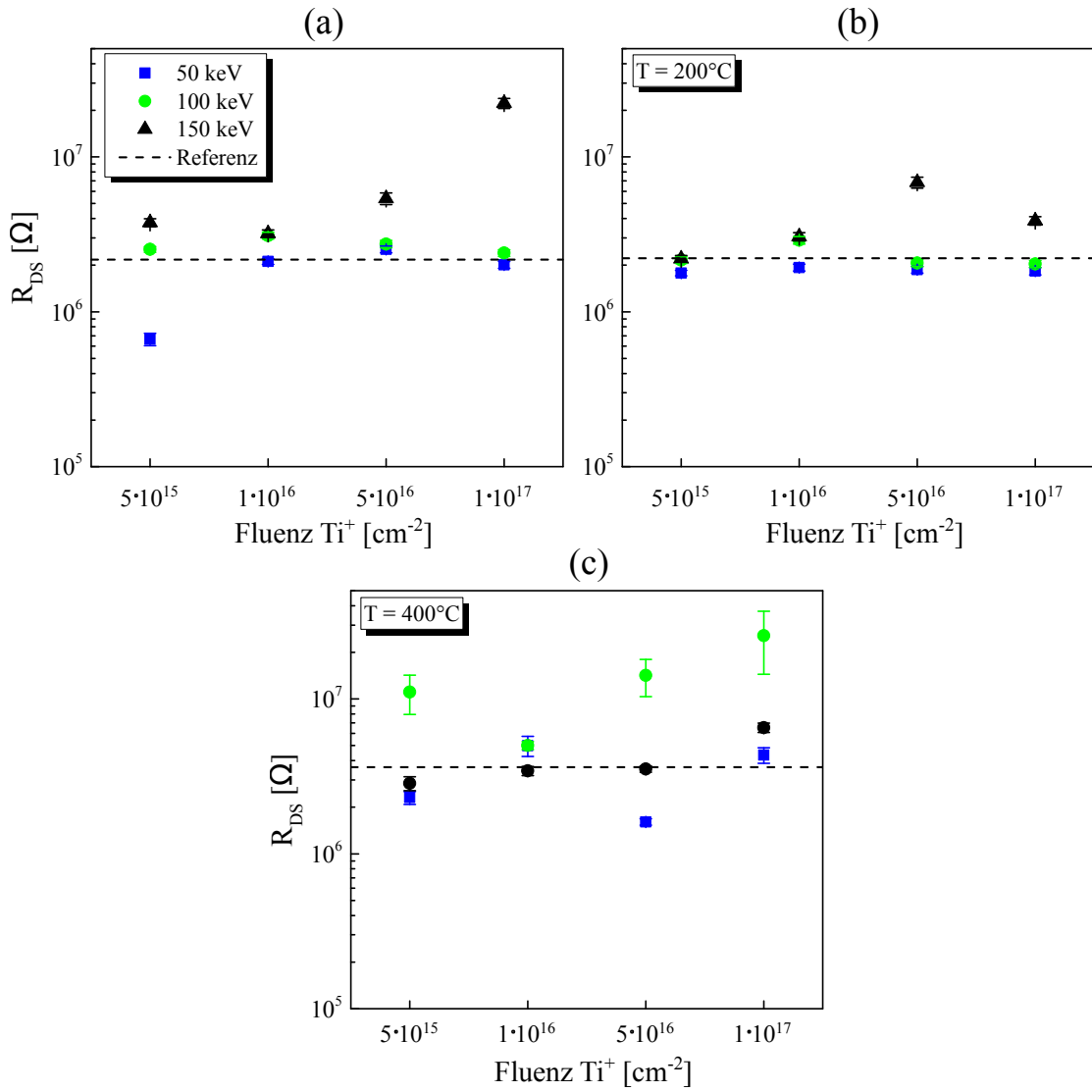
**Abb. 6.37:** Potentiodynamische Polarisationsmesskurven aller implantierter Proben in 0,5 M NaCl-Lösung. Es ist deutlich zu sehen, dass nur Proben mit einer  $\text{Ti}^+$ -Fluenz unterhalb der Mindestfluenz  $D_{\text{Ti}^+} < 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  und die nicht implantierten X5CrNi18-10 Referenz-Proben signifikanten Lochfraß zeigen.

Mindestfluenz bestimmte Schichtdickenäquivalent von 15 nm liegt genau in diesem Bereich.

### 6.2.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Messungen zur elektrochemischen Impedanzspektroskopie wurden mit den gleichen experimentellen Parametern durchgeführt wie bei den  $\text{TiO}_2$ -gesputterten Schichten. Jedoch wurde das in Abb. 6.5 gezeigte Ersatzschaltbild derart angepasst, dass auf das, die geschlossene  $\text{TiO}_2$ -Schicht simulierende, RC-Glied verzichtet wurde. Grund dafür ist zum einen, dass für die meisten Implantationsfluenzen nicht von einer geschlossenen, oberflächennahen  $\text{TiO}_2$ -Schicht ausgegangen werden kann. Vielmehr ist eine substitutionelle bzw. interstitielle Einlagerung von Ti- bzw. O-Ionen in das Kristallgitter des X5CrNi18-10 bis zum Erreichen der lokalen Löslichkeitsgrenze mit anschließender lokaler Agglomeration vorstellbar. Zum anderen zeigte sich, dass mit dem vereinfachten Ersatzschaltbild  $R_L(R_{\text{DS}}Q_{\text{DS}})$  (s. 5.5) die höchste Güte und damit die beste Fit-Genauigkeit erreicht werden konnte. Der Nachteil ist, dass der Widerstand der elektrolytischen Doppelschicht zusammen mit dem Schichtwiderstand als ein Widerstand  $R_{\text{DS}}$  simuliert wird.

Die simulierten Werte dieses Widerstands sind für verschiedene Implantationsenergien



**Abb. 6.38:** Simulierter Doppelschichtwiderstand  $R_{DS}$  für getemperte (b,c) und ungetemperte (a)  $TiO_2$ -implantierte X5CrNi18-10 Oberflächen. Ein erwarteter Anstieg des Widerstandswerts ab der Mindestfluenz  $D_{Ti^+} \geq 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  konnte nicht beobachtet werden.



abhängig von der Fluenz in Abb. 6.38 gezeigt. Ein mit dem Überschreiten der Mindestfluenz  $D_{\text{Ti}^+} \geq 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  sprunghaft ansteigender Widerstandswert, wie aufgrund der vorherigen Messungen zu erwarten, lässt sich nicht erkennen, sondern lediglich für 150 keV leicht erahnen. Warum keine klare Korrelation mit den potentiodynamischen Polarisationsmessungen besteht, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Möglicherweise ist das Ersatzschaltbild zu einfach gewählt. Vorstellbar wäre auch, dass eine mit zunehmender Fluenz stärker ausgeprägte Aufrauung der Oberfläche den Widerstand der Doppelschicht wegen der vergrößerten Fläche herabsetzt. Ein Anstieg des Schichtwiderstands könnte dadurch, dass beide Widerstände zu einem zusammengefasst sind, unbemerkt bleiben.

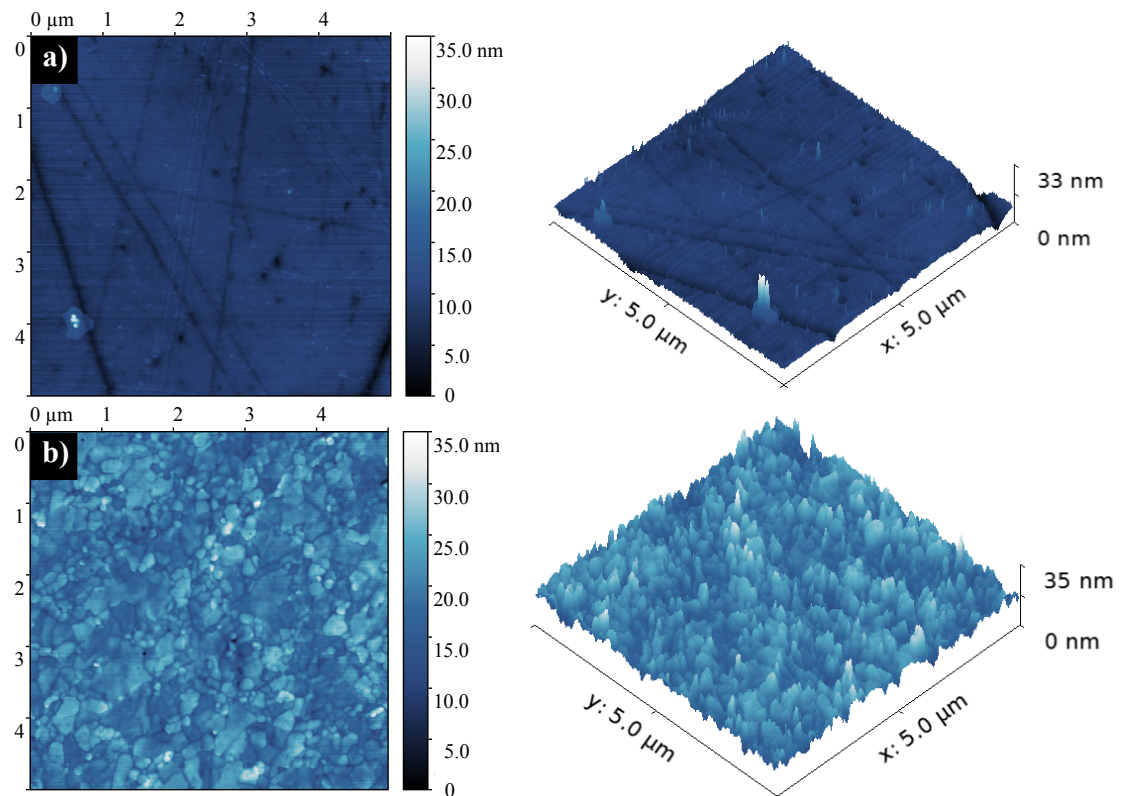
## 6.2.4 Strukturelle Untersuchungen

### 6.2.4.1 Oberflächenrauheit

Die Probenoberfläche stellt als Kontaktzone zwischen Probe und Elektrolyt den wichtigsten Bereich der Probe in Hinblick auf korrosive Angriffe dar. Die Beschaffenheit und Geometrie der Oberfläche hat erheblichen Einfluss auf Korrosionsreaktionen. Vor allem beeinflusst die Oberflächenrauheit und der damit zusammenhängende effektive Oberflächeninhalt die Korrosion. Bei rauen X5CrNi18-10 Oberflächen ist durch die vermehrte Heterogenität der Passivschicht und dem damit einhergehenden Ausbilden anodischer Bereiche eine erhöhte Korrosionsanfälligkeit gegenüber glatten Proben beobachtbar. Ebenfalls konnte für raue Proben verstärkt Lochfraßkorrosion, begründet durch vermehrte Ansammlung von Chlorid-Ionen, nachgewiesen werden [157–159].

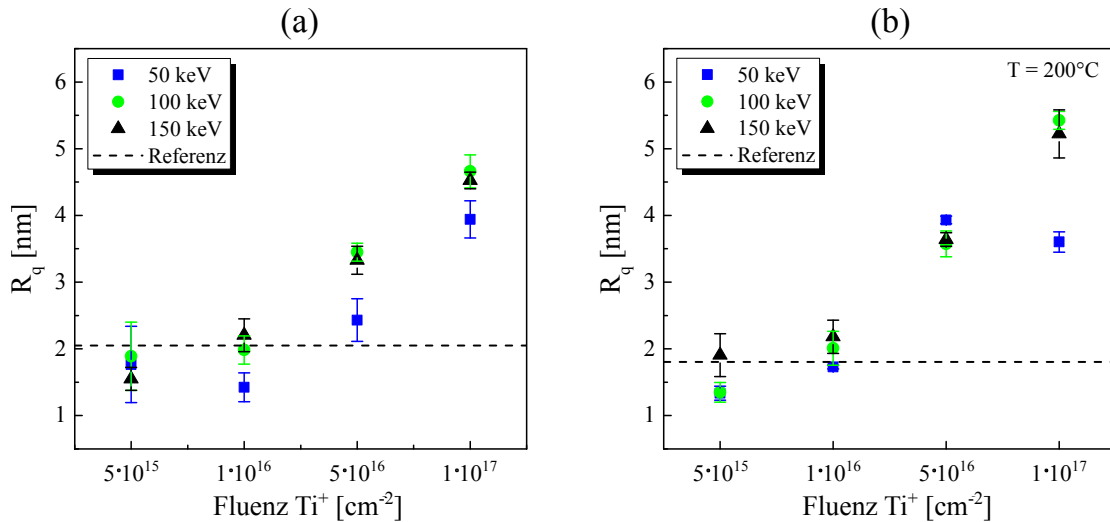
Durch das Bombardement der Probenoberfläche mit Ionen entstehen Implantationsschäden, die durch Effekte wie z.B. Sputtern, meist in einer Zunahme der Oberflächenrauheit resultieren. In Abb. 6.39 ist exemplarisch die AFM-Aufnahme einer polierten X5CrNi18-10 Oberfläche in Kontrast zu einer mit 100 keV  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ( $\text{Ti}^+$ ) und 38 keV  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  ( $\text{O}^+$ ) implantierten Probe dargestellt. Die Zunahme der Rauheit und die Erosion der Probenoberfläche durch die Implantation ist deutlich zu erkennen.

Da die Rauheit auf kleiner Skala sehr von der AFM-Scangröße abhängt, wurden für alle Probenoberflächen drei Scans durchgeführt ( $2 \times 2 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $5 \times 5 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $15 \times 15 \text{ } \mu\text{m}$ ) und der gewichtete Mittelwert der quadratischen Rauheit  $R_q$  gebildet. Die quadratische Rauheit ergibt sich aus dem Mittel der Abweichungsquadrate aller Höhendaten. In Abb. 6.40 ist  $R_q$  in Abhängigkeit der Fluenz für nicht wärmebehandelte Proben und für nachträglich getemperte Proben ( $T=200^\circ\text{C}$ ) dargestellt. Wie im letzten Abschnitt vermutet, zeigt sich eine mit zunehmender Fluenz ansteigende Oberflächenrauheit. Zudem ist tendenzi-



**Abb. 6.39:** AFM-Aufnahmen der Oberfläche einer nicht implantierten, polierten X5CrNi18-10 Referenz a), sowie einer  $100 \text{ keV } 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} (\text{Ti}^+)$  und  $38 \text{ keV } 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} (\text{O}^+)$  implantierten Probe b) mit entsprechender dreidimensionaler Darstellung. Die deutlich erhöhte Oberflächenrauheit durch die Implantation ist erkennbar.

ell zu erkennen, dass für die beiden hohen Implantationsenergien 100 keV bzw. 150 keV die Oberflächenrauheit höhere Werte einnimmt als bei 50 keV. Dies würde mit erhöhten Implantationsschäden durch einen höheren Energieeintrag korrelieren.



**Abb. 6.40:** Über drei AFM-Scangrößen ( $2 \times 2 \mu\text{m}$ ,  $5 \times 5 \mu\text{m}$ ,  $15 \times 15 \mu\text{m}$ ) gemittelte Rauheit  $R_q$  von  $\text{TiO}_2$ -implantierten X5CrNi18-10 Oberflächen. Eine mit steigender Fluenz zunehmende Rauheit ist für (a) nicht wärmebehandelte Proben und für (b) nachträglich getemperte Proben  $T=200^\circ\text{C}$  zu erkennen.

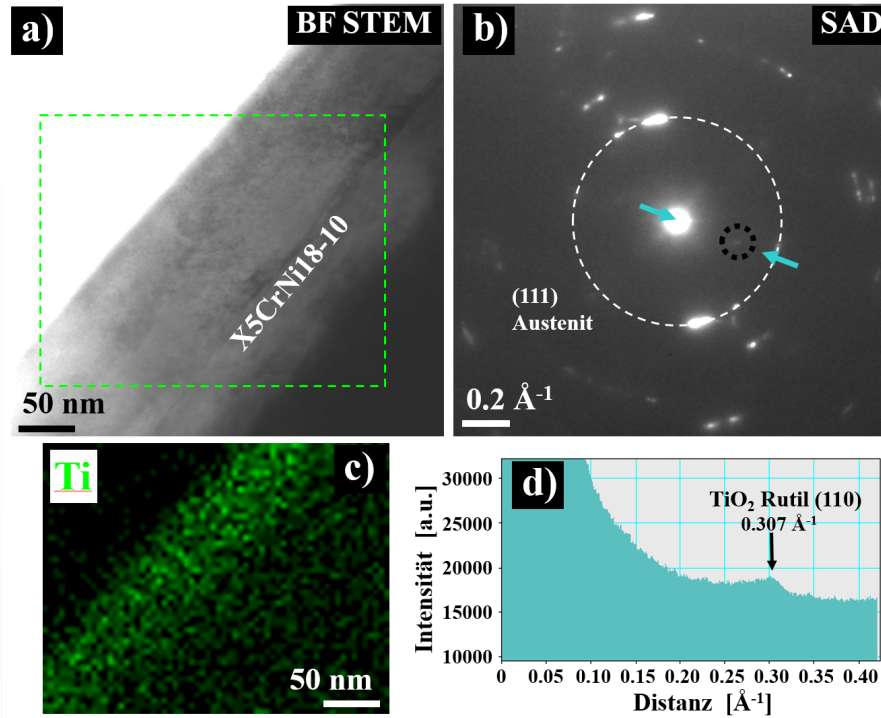
Der mittels Gwyddion 2.4 ermittelte prozentuale Oberflächenzuwachs liegt bei ca. 0,1-2%. Die Oberflächenrauheit der bei  $T=400^\circ\text{C}$  getemperten Proben zeigt keine deutliche Tendenz, liegt aber mit einem  $R_q$ -Wert von 3-6 nm in einem ähnlichen Bereich wie bei den mit  $T=200^\circ\text{C}$  getemperten und den nicht wärmebehandelten Proben. Allerdings können bei diesen Proben z.B. Verspannungen während des Abkühlens die Auswirkung der Implantation auf die Oberflächenrauheit verdecken.

Der negative Effekt der Oberflächenrauheit auf die Korrosionsbeständigkeit der Proben spiegelt sich nicht in den in Abschnitt 6.2.2 gezeigten potentiodynamischen Polarisationsmessungen wider. Es ist also davon auszugehen, dass die Oberflächenrauheit im Gegensatz zu der hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit positiven  $\text{TiO}_2$ -Implantation eine untergeordnete Rolle spielt und mit zunehmender Fluenz die antikorrosive Wirkung des  $\text{TiO}_2$  gegenüber der Auswirkung zunehmender Implantationsschäden dominiert.

#### 6.2.4.2 Struktur und Analyse im Querschnitt

Um Informationen über die Struktur des ionenstrahlsynthetisierten Titandioxids zu erhalten und daraus ableiten zu können, ob und wie der nachträglich implantierte Sauerstoff

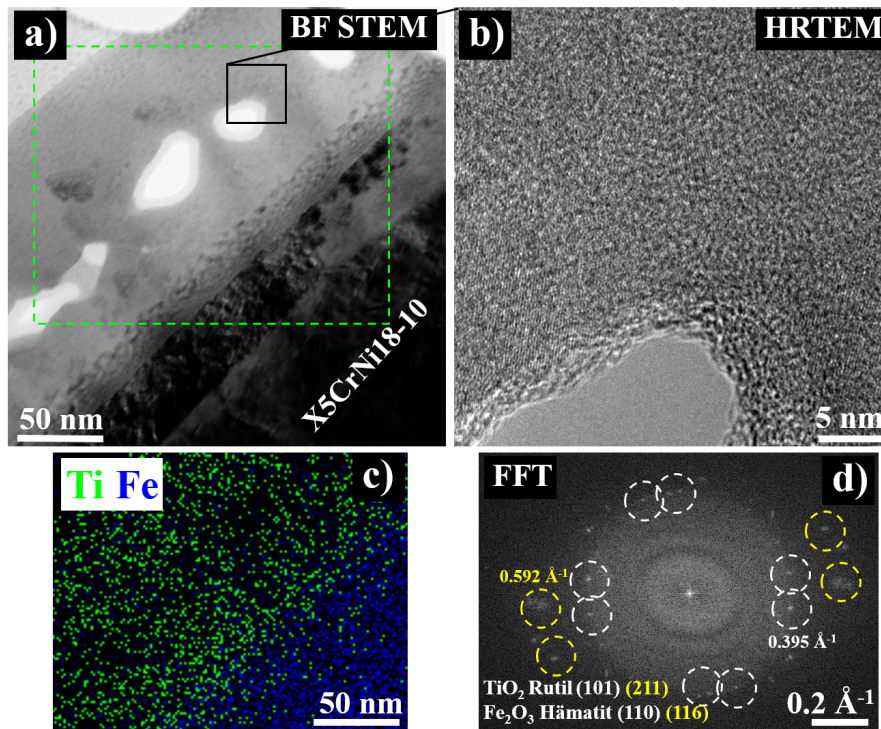
mit dem implantierten Titan reagiert, wurden zunächst XRD- und Raman-Messungen an den Proben durchgeführt. Jedoch zeigten sich keine signifikanten Anzeichen für das Vorhandensein von polykristallinen  $\text{TiO}_2$ -Phasen. Auch konnten keine anderen Titanoxide durch kristalline Bereiche nachgewiesen werden. Es muss also davon ausgegangen werden, dass Titanoxide hauptsächlich amorph vorliegen oder aber Titan und Sauerstoff vollständig im Eisenmischkristall gelöst ist.



**Abb. 6.41:** TEM Querschnitt-Analyse einer  $100\text{ keV } 5 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$  ( $\text{Ti}^+$ ) und  $38\text{ keV } 1 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$  ( $\text{O}^+$ ) implantierten Probe [160]. Die mittels EDX-Mapping bestimmte Ti-Verteilung für den in (a) markierten Bereich ist in Bild (c) gezeigt. Das Beugungsbild (b) und das dazugehörige Intensitätsprofil (d) zwischen den beiden Pfeilen deutet auf die schwache Existenz von  $\text{TiO}_2$  in Form von Rutil (110) hin.

Um dies näher zu beleuchten, wurden TEM-Querschnitte der mittleren ( $100\text{ keV } 5 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$  ( $\text{Ti}^+$ ) und  $38\text{ keV } 1 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$  ( $\text{O}^+$ )) und der höchsten Fluenz ( $150\text{ keV } 5 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$  ( $\text{Ti}^+$ ) und  $55\text{ keV } 1 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-2}$  ( $\text{O}^+$ )) präpariert und analysiert. Die Schwierigkeit und der Aufwand der Präparation ließen es nicht zu, eine systematische Untersuchung mehrerer Proben zu verwirklichen. In Abb. 6.41 sind die Ergebnisse der TEM-Analyse für die mittlere Fluenz zusammengefasst. Durch ein EDX-Mapping wird zunächst deutlich, dass sich das implantierte Titan hauptsächlich oberflächennah bis zu einer Tiefe von ca.  $100\text{ nm}$  befindet. Mittels Hochauflösung konnten innerhalb dieser Tiefe keine Bereiche mit

signifikanter Kristallinität detektiert werden. Jedoch zeigt das Beugungsbild neben den starken Austenit (111)-Reflexen einen schwach ausgeprägten Rutil (110)-Reflex. Dieser Reflex hat die größte Intensität im Rutil-Spektrum [148]. Auch wenn mit dem Auftreten dieses Reflexes ein Ausbilden von  $\text{TiO}_2$  nachgewiesen werden kann, so lässt sich aufgrund der schwachen Intensität keine Aussage darüber treffen, in welcher Form das ionenstrahlsynthetisierte Titandioxid hauptsächlich vorliegt. Es gilt jedoch zu beachten, dass diese Fluenz mit einem Schichtdickenäquivalent von rund 15 nm äußerst gering ist.



**Abb. 6.42:** TEM Querschnitt-Analyse einer  $150 \text{ keV } 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  ( $\text{Ti}^+$ ) und  $55 \text{ keV } 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  ( $\text{O}^+$ ) implantierten Probe [160]. Bild (a) zeigt die Bildung einer gesonderten Metalloxid-Schicht mit hoher Ti-Konzentration (c). Eine amorphe Matrix und eine Mischung aus polykristallinem Rutil und Hämatit konnte mittels Hochauflösung (b) und schneller Fourier-Transformation (d) identifiziert werden.

Für die höchste Fluenz (Abb. 6.42) konnte eine an der Probenoberfläche gebildete, ca. 150 nm dicke Metalloxid-Schicht detektiert werden. Die Hochauflösung zeigt, dass diese Schicht neben einer amorphen Matrix viele polykristalline Bereiche enthält. Reflex-Analyse mittels schneller Fourier-Transformation (engl. *fast fourier transformation*, FFT) innerhalb der Schicht zeigt Reflexe für korrespondierende Netzebenenabständen von 0,253 nm und 0,169 nm. Der erste kann Rutil (101) und Hämatit (110), der zweite Rutil (211) und

Hämatit (116) zugeordnet werden. Die Intensitäten der Rutil-Reflexe sind mit 51 % (101) bzw. 60 % (211) gegenüber dem (110) Reflex angegeben. Für Hämatit findet man 71 % (110) und 47 % (116) gegenüber dem (104) Reflex. Da jedoch in beiden Fällen der Hauptreflex fehlt, lässt sich nicht klar entscheiden, was für ein Oxid hauptsächlich vorliegt. Da jedoch das EDX-Mapping eine deutliche Dominanz von Titan innerhalb der Schicht aufzeigt, ist anzunehmen, dass die Reflexe hauptsächlich auf Rutil zurückzuführen sind.

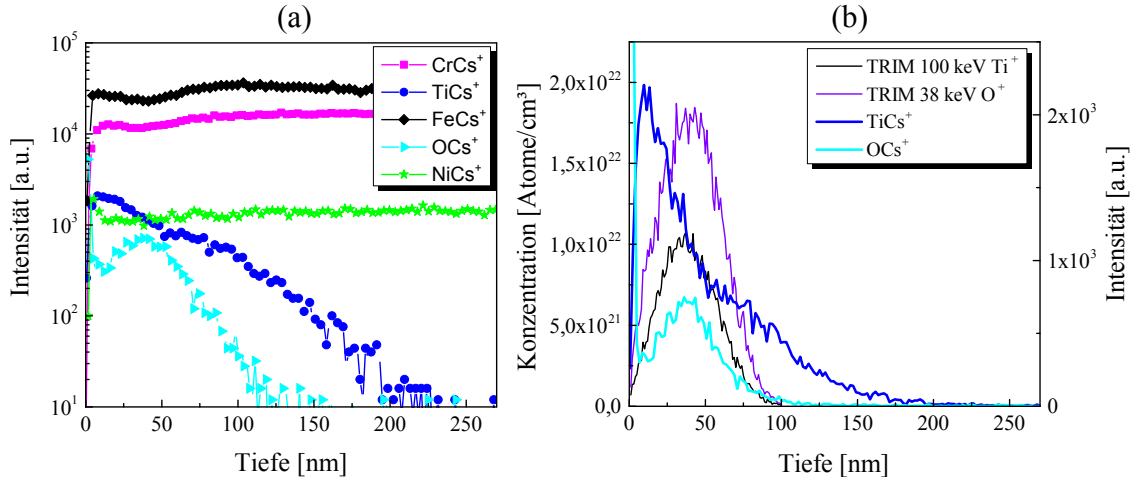
#### 6.2.4.3 Element-Tiefenverteilung

In Abb. 6.43 (a) ist die mittels SIMS bestimmte Tiefenverteilung von Titan und Sauerstoff sowie der chemischen Hauptbestandteile des X5CrNi18-10 Edelstahls einer 100 keV  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ( $\text{Ti}^+$ ) und 38 keV  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  ( $\text{O}^+$ ) implantierten Probe gezeigt. Zusätzlich ist in Abb. 6.43 (b) die mit TRIM simulierte Ionen-Reichweiteverteilung für eine 100 keV Titan- und 38 keV Sauerstoff-Implantation in X5CrNi18-10 dargestellt. Der kontinuierliche Anstieg der Signale von Fe, Cr, Ni und Ti bis zu einer Tiefe von ca. 10 nm deutet zusammen mit dem bis zu dieser Tiefe intensitätsstarken Sauerstoffsignal auf eine ca. 10 nm dicke Oxidschicht an der Oberfläche des implantierten X5CrNi18-10 hin. Da davon auszugehen ist (s.u.), dass die ursprüngliche Passivschicht des X5CrNi18-10 durch die Implantation abgetragen wurde, ist dies eine nach der Implantation neugebildete Oxidschicht (z.B. durch Repassivierung an Luft).

In Hinblick auf die Reichweiteverteilung der implantierten Ionen ist zunächst die starke Diskrepanz zwischen der tatsächlichen Titanverteilung und der Simulation auffällig. In einer Tiefe von 10 nm, also am Ende der oberflächennahen Oxidschicht ist die Titankonzentration maximal und fällt dann über eine Tiefe von ca. 200 nm ab. Damit ist zum einen die ausgeprägte linke Flanke der Verteilung, wie im simulierten Fall vorhanden, nicht existent, zum anderen ist die maximale Eindringtiefe ca. doppelt so hoch. Als Grund dafür können typische Implantationseffekte, wie Sputtern, Reichweitenverkürzung und Rückstoß-Implantation vermutet werden [101, 161]. Somit kann ein kontinuierliches Abtragen der Probenoberfläche durch Sputtereffekte während der nachträglichen Sauerstoff-Implantation zusammen mit dem Effekt der Reichweitenverkürzung durch Erhöhung der lokalen Dichte während der Titan-Implantation in einer Verschiebung des Konzentrationsmaximums von Titan in Richtung Probenoberfläche resultieren. Zudem kann der Effekt der Rückstoß-Implantation eine Erhöhung der maximalen Reichweite des Implantationsprofils zur Folge haben.

Das Abtragen der Probenoberfläche durch Sputtern während der Sauerstoff-Implantation kann folgendermaßen abgeschätzt werden: Mittels TRIM konnte für die 38 keV Sauerstoff-





**Abb. 6.43:** (a) Mittels SIMS bestimmte Element-Tiefenverteilung einer 100 keV  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ( $\text{Ti}^+$ ) und 38 keV  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  ( $\text{O}^+$ ) implantierten Probe, sowie (b) die mit TRIM bestimmte Simulation der Reichweitenverteilung des Ti- und O-Implants (lineare Auftragung). Die Sauerstoffverteilung passt sehr gut mit der Simulation überein, die Diskrepanz bei der Titanverteilung ist möglicherweise auf Implantationseffekte wie Sputtern, Reichweitenverkürzung oder Rückstoß-Implantation zurückzuführen. Man beachte, dass bei den SIMS-Kurven die Intensität des jeweiligen Element-Signals und nicht die Konzentration gemessen wurde.

Implantation eine Sputterausbeute von ca. 1,5 Atome/Ion ermittelt werden. Anstelle des Ti-implantierten Stahls wird wegen des geringen Unterschieds der molaren Massen von Fe, Cr, Ni und Ti vereinfacht ein Substrat aus reinem Eisen (Dichte  $\rho = 8 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ) der Implantation von  $\text{O}^+$  zugrunde gelegt.

$$\begin{aligned} \rho_{\text{Substrat}} &= 8 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \hat{=} 0,14 \frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} \quad (\text{mit } M_{\text{Fe}} = 56 \frac{\text{g}}{\text{Mol}}) \\ &\hat{=} 8,43 \cdot 10^{22} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3} \end{aligned}$$

Die Anzahl der abgesputterten Atome ist  $1,5 \frac{\text{Atome}}{\text{Ion}} \times 1 \cdot 10^{17} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2} = 1,5 \cdot 10^{17} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2}$

Die Oberfläche wird also bis zu einer Tiefe von

$$d = 17,79 \text{ nm}$$

abgetragen.

Das Maximum der simulierten Ti-Verteilung liegt in einer Tiefe von 39 nm. Damit würde

ein auf Sputtereffekte basierender Abtrag der Oberfläche um ca. 18 nm das Fehlen der linken Flanke der Ti-Verteilung erklären.

Im Gegensatz zum Titan stimmt die Konzentrationsverteilung des nachträglich implantierten Sauerstoffs sehr gut mit der Simulation überein. So liegt das Maximum der Verteilung in einer Tiefe von 39 nm und die maximale Reichweite bei ca. 100 nm. Dass die Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche zunimmt, ist auf die nachträgliche Oxidation und Passivierung der Proben zurückzuführen.

Allerdings zeigt die Messung, dass die Sauerstoffimplantation an die von der Simulation abweichende Titanverteilung angepasst werden müsste, sodass die Tiefenprofile und vor allem die Konzentrationsmaxima übereinanderliegen, um das durch die Implantation vorgesehene stöchiometrische Verhältnis zu gewährleisten.

### 6.2.5 Zusammenfassung und Diskussion

Um die Auswirkung von ionenstrahlsynthetisiertem Titandioxid auf die Korrosionsbeständigkeit von X5CrNi18-10 in 0,5 M NaCl-Lösung in Abhängigkeit typischer Implantationsparameter (Energie und Fluenz) zu untersuchen, wurden Titan- und nachfolgende Sauerstoffimplantationen in einem Energiebereich von 50-150 keV ( $\text{Ti}^+$ ) bzw. 20-55 keV ( $\text{O}^+$ ) mit einer Fluenz von  $5 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  ( $\text{Ti}^+$ ) respektive  $1 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  durchgeführt. Das Korrosionsverhalten wurde anhand potentiodynamischer Polarisationsmessungen, Lichtmikroskopie und elektrochemischer Impedanzmessungen beurteilt.

Die potentiodynamischen Polarisationsmessungen zeigen, dass zwischen der im anodischen Bereich fließenden Ladung  $Q_{\text{anod}}$  sowie dem, als Indikator für ausgeprägten Lochfraß charakteristischen, Maximalstrom  $I_{\text{max}}$  und der Implantationsenergie kein klarer Zusammenhang besteht. Eine deutliche Abhängigkeit dieser Größen von der Temperatur nachträglicher Wärmebehandlungen konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Hinsichtlich der Fluenz zeigte sich jedoch zum einen die Tendenz, dass die Werte von  $Q_{\text{anod}}$  und  $I_{\text{max}}$  mit zunehmender Fluenz abnehmen, was als Indiz für eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit verstanden werden kann. Zum anderen wird durch den sprunghaften Abfall von  $Q_{\text{anod}}$  und  $I_{\text{max}}$  um ca. drei Größenordnungen ab einer Fluenz von  $D_{\text{Ti}^+} \geq 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  sehr klar deutlich, dass eine Mindestfluenz zwischen  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ( $\text{Ti}^+$ ) und  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ( $\text{Ti}^+$ ) nötig ist, um eine signifikante Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von X5CrNi18-10 durch  $\text{TiO}_2$ -Ionenimplantation zu erzielen. Lichtmikroskopische Untersuchungen bestätigten dies, da signifikanter Lochfraß nur für Proben, die mit einer Fluenz von  $D_{\text{Ti}^+} \leq 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  implantiert wurden und für unbehandelte X5CrNi18-10 Oberflächen beobachtet werden konnte.



Wird für die Mindestfluenz der obere Grenzbereich  $D_{\text{Ti}+} = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  angenommen, so entspricht dies einem  $\text{TiO}_2$ -Schichtdickenäquivalent von ca. 15 nm. Dieser sehr geringe Wert korreliert äußerst gut mit den Resultaten für gesputterte  $\text{TiO}_2$ -Schichten, da hierbei für die Mindestschichtdicke als Voraussetzung für eine effektive Inhibition von Lochfraß ein Bereich von 9-18 nm bestimmt werden konnte.

Durch elektrochemische Impedanzspektroskopie konnte zwar gezeigt werden, dass der elektrische Probenwiderstand bei implantierten Proben tendenziell höher ist als bei den unbehandelten Referenzproben, jedoch ließ sich eine signifikante Erhöhung des Widerstandes mit dem Erreichen der Mindestfluenz nicht nachweisen. Ein Grund dafür kann sein, dass für die Simulation ein einfaches Model gewählt wurde, in welchem der Probenwiderstand und der Widerstand der elektrolytischen Doppelschicht als ein Widerstand zusammengefasst sind. Möglicherweise kompensiert eine Verringerung des Widerstands der elektrolytischen Doppelschicht durch z.B. erhöhte Probenrauheit einen gesteigerten Probenwiderstand, so dass für den zusammengefassten, simulierten Widerstand kaum ein merklicher Anstieg mit zunehmender Fluenz zu verzeichnen ist. Modelle jedoch, in denen beide Widerstände getrennt wären, stellten sich aufgrund des zu hohen Fehlers als ungeeignet dar. Somit konnte mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie keine klare Verbesserung des Korrosionsverhaltens  $\text{TiO}_2$ -implantierter Proben nachgewiesen werden. Eine Erhöhung der Oberflächenrauheit mit zunehmender Fluenz konnte durch AFM-Messungen bestätigt werden. Dies ist auf Implantationseffekte (Sputtern) zurückzuführen. Auch wenn die relative Zunahme der effektiven Oberfläche nur bis zu 2 % beträgt, so ist doch anzunehmen, dass die gesteigerte Rauheit den oben genannten Widerstand der elektrolytischen Doppelschicht signifikant beeinflusst.

Ein klarer Nachweis, ob durch Ionenstrahlsynthese  $\text{TiO}_2$  gebildet werden konnte, konnte nicht erbracht werden. Dennoch weisen TEM-Querschnitt Analysen im erhöhten Maße darauf hin, dass sich vor allem für hohe Fluenzen kristalline Bereiche innerhalb des implantierten Bereichs ausbilden, die von ihrer Struktur Rutil zugeordnet werden können. Da die Löslichkeit von Titan und Sauerstoff im Eisenmischkristall begrenzt ist, ist anzunehmen, dass es ab einer gewissen Fluenz und somit einer bestimmten lokalen Konzentration zu einer Agglomeration von Titan und Sauerstoff kommt. Die Affinität von Titan gegenüber Sauerstoff lässt vermuten, dass eine Verbindung beider Elemente zustande kommt. Jedoch ist davon auszugehen, dass gebildete Titanoxide aufgrund der hohen, durch die Implantation eingebrachten Energie hauptsächlich amorph vorliegen. Somit kann zwar durch EDX-Analysen dieser amorphen Bereiche und TEM-Beugung von wenigen kristallinen Bereichen von einer Bildung von Titanoxiden ausgegangen werden, aber der Anteil an gebildetem  $\text{TiO}_2$  nicht quantifiziert werden. Der geringe Kristallinitätsgrad

äußert sich auch dadurch, dass keine der implantierten Schichten photoaktives Verhalten zeigte.

Auch zeigt die Element-Tiefenverteilung, dass hinsichtlich der Überlagerung der beiden Tiefenprofile von Titan und Sauerstoff eine gegenüber der Simulation verbesserte Energieanpassung beider Implantationen nötig wäre, um das stöchiometrische Verhältnis zu gewährleisten.

### 6.3 TiO<sub>2</sub>-beschichteter X5CrNi18-10 Edelstahl in Kontakt mit kohlenstoffaserverstärktem Kunststoff

In diesem Abschnitt sollen die TiO<sub>2</sub>-Oberflächenbehandlungen in Hinblick auf eine konkrete Anwendbarkeit bei Bauteilen, die in CFK-Metall Mischbauweise gefertigt sind, getestet werden. Der Fokus liegt dabei auf Untersuchungen zur galvanischen Korrosion und Verbindungsfestigkeit zwischen CFK und X5CrNi18-10. Die Ergebnisse sind innerhalb des Projektes FORCiM<sup>3</sup>A in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Experimentalphysik II der Universität Augsburg entstanden.

#### 6.3.1 FORCiM<sup>3</sup>A

FORCiM<sup>3</sup>A ist ein von der Bayerischen Forschungstiftung geförderter Forschungsverbund zwischen Wissenschaft und Industrie. Die Abkürzung steht für: *Forschungsverbund CFK/Metall-Mischbauweisen im Maschinen- und Anlagenbau*. Innerhalb des Verbundes wurden Konzepte erarbeitet, um die Gestaltung von CFK-Metall Hybriden den hohen Anforderungen im Maschinenbau anzupassen und so die hervorragenden mechanischen Eigenschaften von kohlenstoffaserverstärkten Kunststoffen (geringes Gewicht, Steifheit) zu nutzen. Eine reine Substitution von Metallbauteilen durch CFK führte in der Vergangenheit nicht zum Erfolg, so dass sich der aktuelle Forschungsschwerpunkt auf die Mischbauweise konzentriert [162–165]. Jedoch stellt der Materialübergangsbereich bei Hybridstrukturen zumeist eine Schwachstelle der Verbindung dar. So müssen Maßnahmen getroffen werden, um die Verbindungsgüte derart zu erhöhen, dass den Anforderungen an das Bauteil hinsichtlich hoher mechanischer (Reibung, Schwingung, Drehmomente) und chemischer (Kühlmittel, Schmiermittel, aggressive Medien) Beanspruchung entsprochen werden kann. Gerade die galvanische Korrosion stellt bei CFK-Metall Hybriden aufgrund des unterschiedlichen elektrochemischen Potentials eine große Problematik dar [166, 167]. Durch die TiO<sub>2</sub>-Oberflächenbehandlung des Metallfügepartners soll zum einen eine galvanische Trennung von Metall und CFK an der Schnittstelle der Verbindung realisiert

werden, sowie die Verbindungsfestigkeit für den Fall einer mittels Co-Curing hergestellten Verbindung<sup>9</sup> durch den Einsatz von Silanen erhöht werden. Zum anderen soll für den Fall, dass eine galvanische Verbindung zwischen CFK und Metall z.B. durch Faserdurchbruch entsteht, untersucht werden, inwieweit eine TiO<sub>2</sub>-Beschichtung das Metall vor korrosiven Angriffen schützen kann.

### 6.3.2 Galvanische Korrosion

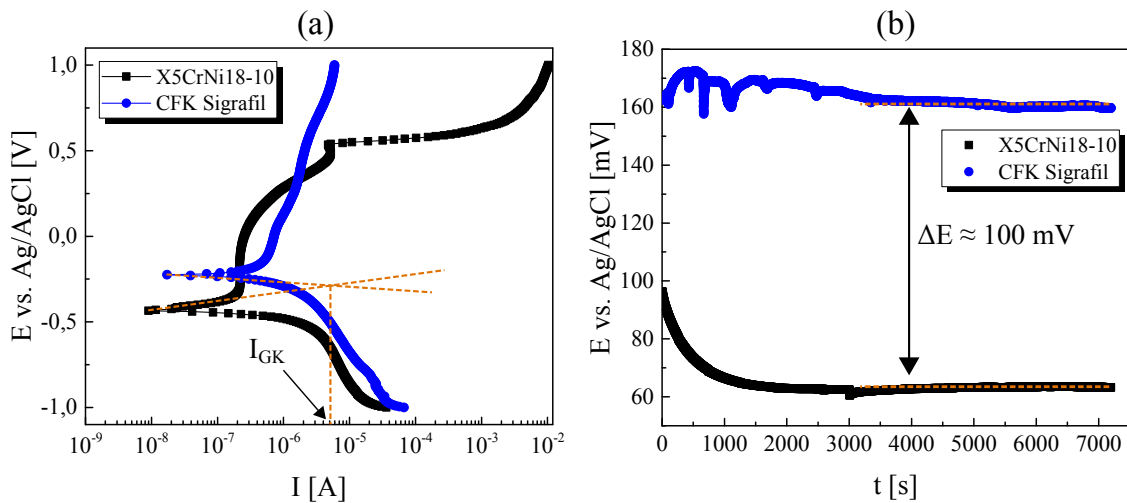
Um die galvanische Korrosion zwischen X5CrNi18-10 und CFK zu untersuchen, wurden zunächst potentiodynamische Polarisationsmessungen und Ruhepotentialmessungen in 0,5 M NaCl-Lösung an beiden Materialien getrennt durchgeführt. Die CFK-Probe wurde aus mehreren Schichten eines unidirektionalen Prepregs (CE 1250-230-39, *Sigrafil*) der Firma SGL hergestellt, auf die Abmessungen 10 mm x 10 mm x 1,5 mm zugeschnitten und die Oberfläche anschließend geschliffen und poliert.

Bei der potentiodynamischen Polarisationsmessung lässt sich der bei Kontakt beider Materialien zu erwartende galvanische Strom  $I_{\text{GK}}$  durch Extrapolation des aktiven anodischen Kurvenverlaufs von X5CrNi18-10 einerseits und des im Tafel-Regime kathodischen Bereichs von CFK andererseits zu ca. 5  $\mu\text{A}$  abschätzen (Abb. 6.44). Die Differenz der Korrosionspotentiale liegt bei ca. 200 mV. Werden die Korrosionspotentiale allerdings durch Ruhepotentialmessungen bestimmt, so ergibt sich eine Differenz von ca. 100 mV. Dieser Unterschied ist zum einen auf die Messmethode zurückzuführen, da bei der potentiodynamischen Polarisationsmessung die Phasengrenze Probe/Elektrolyt anders als im Gleichgewichtsfall beeinflusst wird, zum anderen liegt der X5CrNi18-10 Edelstahl bei der Ruhepotentialmessung passiv vor, was für die potentiodynamische Polarisationsmessung nicht gilt. Jedoch ist in beiden Fällen das Korrosionspotential von CFK höher als das von X5CrNi18-10, somit stellt CFK das elektrochemisch edlere Material dar.

Der Kontakt zwischen CFK und unbehandeltem sowie TiO<sub>2</sub>-beschichtetem bzw. mittels TiO<sub>2</sub>-Ionenstrahlsynthese implantiertem X5CrNi18-10 wurde simuliert, indem die Proben über ein Null-Ohm Amperemeter mit einer CFK-Elektrode elektrisch leitend verbunden wurden. Die CFK-Elektrode wurde ebenfalls aus dem Prepreg *Sigrafil* hergestellt. Die dem Elektrolyten ausgesetzte Oberfläche der CFK-Elektrode betrug ca. 11 cm<sup>2</sup> und der Abstand zwischen der Probenoberfläche und der Spitze der CFK-Elektroden lag bei ca. 2 cm. Der zwischen CFK-Elektrode und X5CrNi18-10 fließende Strom wurde über einen Zeitraum von ca. 16,5 h aufgezeichnet. In Abb. 6.45 sind die Messungen gezeigt. Es ist klar zu erkennen, dass sich im Falle des X5CrNi18-10 relativ schnell ein konstanter Strom von

---

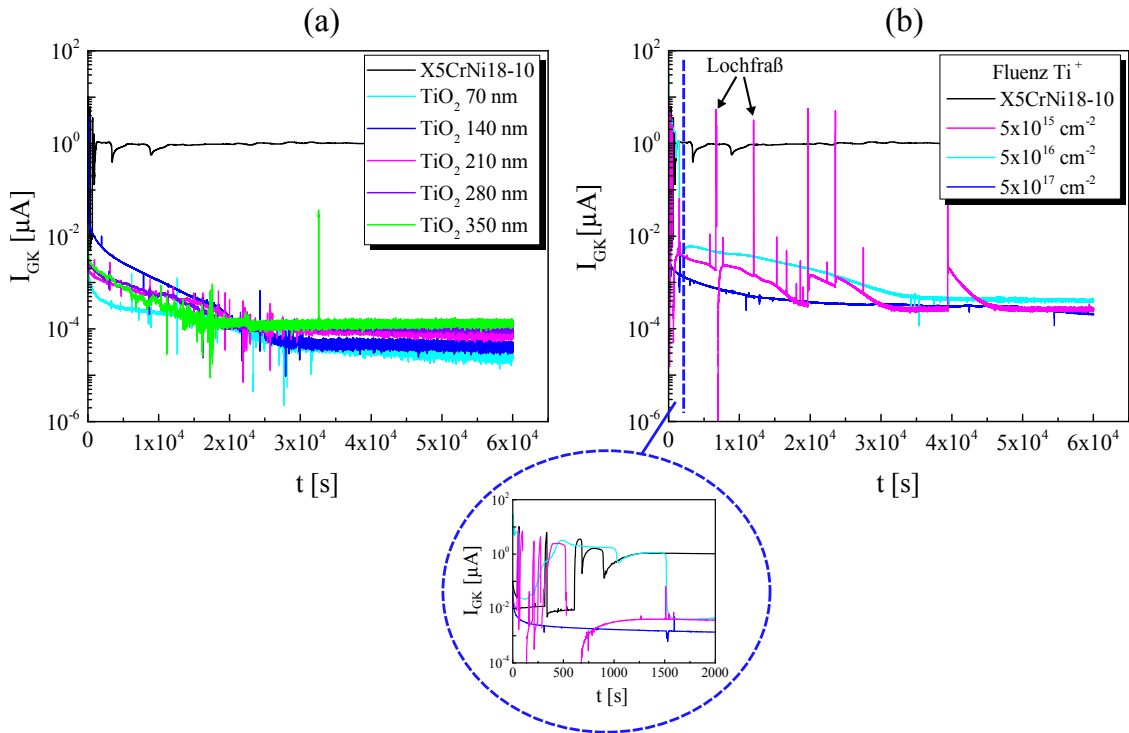
<sup>9</sup>Das Metall und das Prepreg werden gemeinsam konsolidiert.



**Abb. 6.44:** (a) Potentiodynamische Polarisationsmessung und (b) Ruhepotentialmessung von CFK und X5CrNi18-10 in 0,5 M NaCl-Lösung. Durch einen Tafelfit lässt sich der bei Kontakt beider Materialien zu erwartende galvanische Strom  $I_{GK}$  zu ca.  $5 \mu A$  abschätzen. Die Differenz der Korrosionspotentiale liegt bei ca. 100 mV (bei passiv vorliegendem X5CrNi18-10).

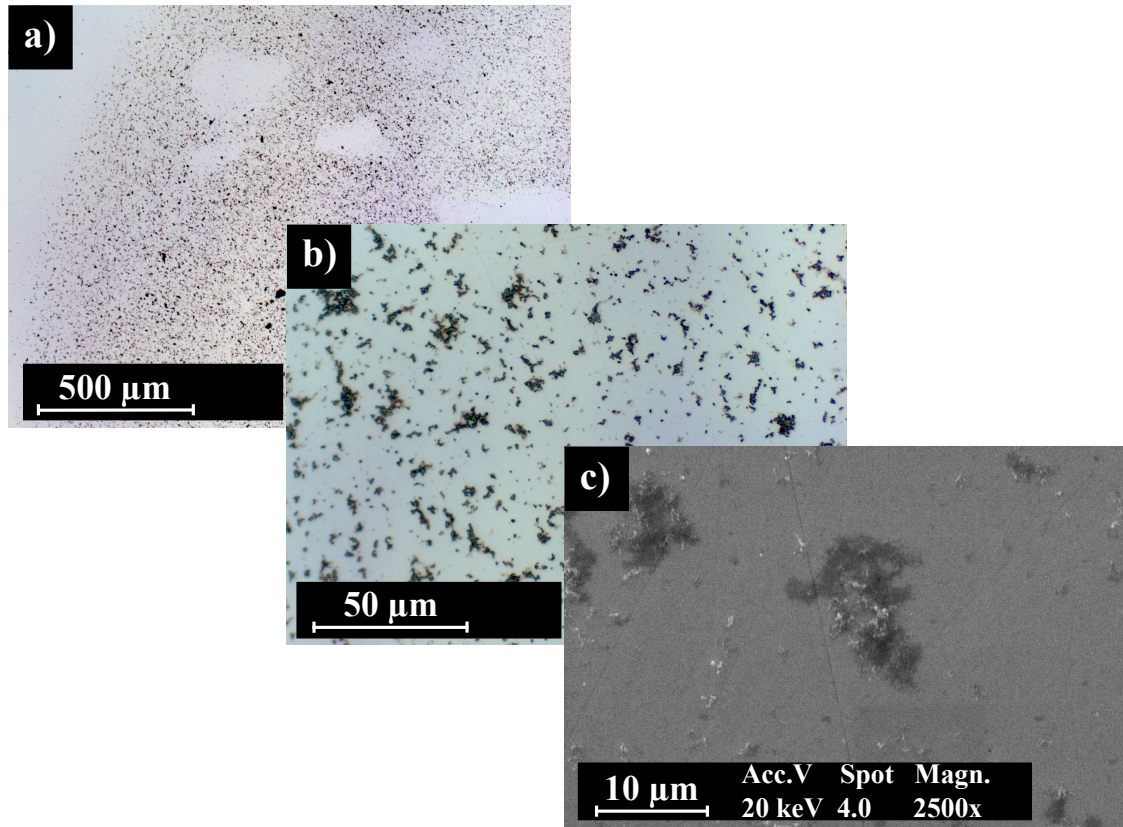
ca.  $1 \mu A$  einstellt. Dieser Wert korrespondiert sehr gut mit der mittels potentiodynamischer Polarisationsmessung getroffenen Abschätzung. Die Abweichung ist darauf zurückzuführen, dass sowohl das Oberflächenverhältnis beider Elektroden als auch der Abstand zwischen beiden die galvanische Korrosion beeinflusst. Mikroskopische Untersuchungen zeigen, dass dieser Stromfluss über die Dauer von 16,5 h die Stahloberfläche bereits erheblich beschädigt (Abb. 6.46). Dies äußert sich durch das Auftreten von gleichmäßig über die Oberfläche verteiltem mikro-Lochfraß, allgemein wird diese Art von Korrosionsschaden als Graufleckigkeit (im Englischen *micro pitting*) bezeichnet. Das sich während der Messung einstellende Potential an der nun aktiv vorliegenden Stahl-Oberfläche lag bei ca. -110 mV vs. Ag/AgCl, somit beträgt die Differenz beider Potentiale ca. 250 mV.

Bei den gesputterten  $TiO_2$ -Schichten konnte für alle Schichtdicken ein um Faktor  $10^4$  gegenüber X5CrNi18-10 reduzierter galvanischer Strom gemessen werden. Nachträgliche Mikroskopische Untersuchungen der Probenoberflächen haben gezeigt, dass keine auf Korrosion zurückzuführende Schäden nachweisbar waren. Dies deutet darauf hin, dass die galvanische Korrosion zwischen CFK und X5CrNi18-10 mittels einer  $TiO_2$ -Beschichtung praktisch unterbunden werden kann. Jedoch zeigen die Messungen, dass wiederum eine Abhängigkeit des Korrosionsstroms von der Schichtdicke besteht, wenngleich in einem Bereich, in dem die Ströme generell sehr klein sind (20-200 pA). So zeigen dünnere Schichten durch einen niedrigen Wert von  $I_{GK}$  ein besseres Korrosionsverhalten als dicke Schichten.



**Abb. 6.45:** Galvanische Korrosion gegenüber CFK. Im linken Bild (a) sind die Messungen gesputterter TiO<sub>2</sub>-Schichten gezeigt, im rechten Bild (b) die Messungen TiO<sub>2</sub>-implantierter X5CrNi18-10 Oberflächen (150 keV). Die Vergrößerung zeigt den Bereich bis 2000 s von (b). Durch beide Oberflächenbehandlungen kann eine signifikante Reduktion des galvanischen Stroms  $I_{GK}$  und eine Inhibition galvanischer Korrosion erreicht werden.

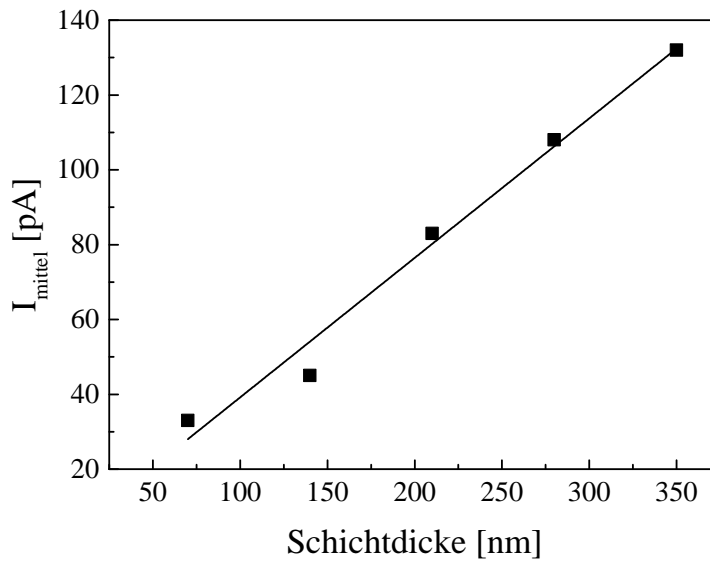
Nach Mittelung von  $I_{\text{GK}}$  über die letzten 5,5 h der Messung ( $I_{\text{mittel}}$ ) zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $I_{\text{mittel}}$  und der Schichtdicke (Abb. 6.47).



**Abb. 6.46:** Lichtmikroskopische (a und b) und elektronenmikroskopische (c) Aufnahmen der Oberfläche von X5CrNi18-10 nach galvanischer Kontaktierung mit einer CFK-Elektrode in 0,5 M NaCl-Lösung über eine Dauer von ca. 16,5 h. Korrosionsschäden in Form von Graufleckigkeit, d.h. mikro-Lochfraß sind klar erkennbar.

Für TiO<sub>2</sub>-implantierte X5CrNi18-10 Oberflächen zeigte sich ebenfalls eine deutliche Verbesserung des Korrosionsverhaltens durch signifikante Reduktion von  $I_{\text{GK}}$ . Jedoch sind hier klare Unterschiede zwischen den Implantations-Fluenzen erkennbar. Bei der hohen Fluenz ( $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (Ti<sup>+</sup>) und  $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  (O<sup>+</sup>)) zeigt sich ein um Faktor  $10^3$  gegenüber X5CrNi18-10 reduzierter galvanischer Strom von Beginn der Messung an. Die Probe verfügt also an der Oberfläche über genügend Titandioxid um eine Ionen-Barriere zwischen der Probe und dem Elektrolyten zu bilden.

Hingegen ist bei der mittleren Fluenz ( $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (Ti<sup>+</sup>) und  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (O<sup>+</sup>)) erst nach ca. 1500 s eine Reduktion von  $I_{\text{GK}}$  zu messen, während zuvor ein Strom von einigen μA fließt. In Abschnitt 6.2.4.3 wurde gezeigt, dass das Maximum der Titanverteilung



**Abb. 6.47:** Über die letzten 5,5 h gemittelter Wert von  $I_{\text{GK}}$  in Abhängigkeit der Schichtdicke TiO<sub>2</sub> besputterter X5CrNi18-10 Oberflächen. Dünnere Schichten zeigen durch einen niedrigeren Wert von  $I_{\text{mittel}}$  ein besseres Korrosionsverhalten als dicke Beschichtungen.

bei dieser Probe in einer Tiefe von 10 nm liegt. Die Probe ist von einer 10 nm dicken Oxidschicht bedeckt, die einen geringen Titananteil aufweist. Somit reicht das an der Oberfläche liegende Titandioxid für eine Schutzwirkung nicht aus. Erst wenn dieser Bereich von ca. 10 nm durch Korrosion abgetragen wurde und eine Tiefe mit ausreichender Konzentration erreicht wird, kommt die antikorrosive Wirksamkeit des Titandioxids zur Geltung.

Der Materialabtrag während der ersten 1500 s der Messung kann folgendermaßen abgeschätzt werden:

Mit einem mittleren Strom  $I_{\text{GK}}$  von ca. 1  $\mu\text{A}$  beträgt die während der ersten 1500 s geflossene Ladungsmenge 1,5 mC.

$$\begin{aligned}
 1,5 \text{ mC} &\hat{=} 9,4 \cdot 10^{15} \text{ e}^- \\
 &\hat{=} 6,3 \cdot 10^{15} \text{ Kationen}K \\
 &\text{(Annahme: 50 \% } K^+ \text{ und 50 \% } K^{2+})
 \end{aligned}$$

Wird für die Oxidschicht vereinfacht eine FeO-Schicht mit der Dichte  $5,75 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  angenommen, so ergibt sich mit der molaren Masse  $72 \frac{\text{g}}{\text{Mol}}$  für die Eisenatome eine atomare Dichte

von  $4,8 \cdot 10^{22} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3}$ .

Die Anzahl der durch Korrosion während der ersten 1500 s gelösten Kationen entspricht einem FeO-Volumen von  $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3$ . Die dem Elektrolyten ausgesetzte Probenoberfläche beträgt  $0,196 \text{ cm}^2$  (vgl. Abschnitt 5.1). Somit ergibt sich für die Tiefe  $x$  des Materialabtrags:

$$\begin{aligned} x &= \frac{1,3 \cdot 10^{-7}}{0,196} \text{ cm} \\ &= 6,6 \text{ nm} \end{aligned}$$

Die Rechnung zeigt, dass durch diesen Materialabtrag die Probenoberfläche näher an das Maximum der Titanverteilung rückt, der Abtrag aber nicht über das Maximum hinaus geht. Durch die Form der Titanverteilung ist dadurch effektiv mehr Titandioxid an der Oberfläche und die weitere Korrosion wird gehemmt.

Die niedrigste Fluenz ( $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  ( $\text{Ti}^+$ ) und  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  ( $\text{O}^+$ )) zeigt, obwohl sie unterhalb der im vorherigen Abschnitt prognostizierten Mindestfluenz liegt, ebenfalls eine Reduktion des galvanischen Stroms, auch wenn immer wieder für kurze Zeitabschnitte (ca. 10 s) ein erhöhter Strom von einigen  $\mu\text{A}$ , als Indikator für mikro-Lochfraß gemessen werden konnte.

### 6.3.3 Silanisierung

Die Verbindungsfestigkeit zwischen Kunststoffen und Metallen wird schon seit geraumer Zeit durch den Einsatz von Silanen verbessert [168–170]. Das Prinzip basiert darauf, kovalente Bindungen zwischen Metall und Kunststoff zu kreieren. Die Bindung zum Kunststoff wird durch funktionelle Gruppen an den Silanen realisiert, die Anbindung an das Metall erfolgt durch Kondensationsreaktionen zwischen hydrolysierbaren Gruppen der Silane und Metallhydroxiden an der Oberfläche des Metalls. Das Vorhandensein ausreichender Metallhydroxide an der Oberfläche des Metalls stellt also eine Bedingung für einen erfolgreichen Silanisierungsprozess dar.

Auch wenn davon auszugehen ist, dass an der Oberfläche von  $\text{TiO}_2$ -beschichtetem X5Cr-Ni18-10 durch z.B. Luftfeuchtigkeit bereits Titanhydroxide vorhanden sind, bzw. sich während des Silanisierungsprozesses bilden, so kann dennoch ein optionaler Vorbehandlungsschritt angewandt werden, der (angelehnt an die RCA-Reinigung<sup>10</sup> von Si-Wafern [171]) die Bildung von Metallhydroxiden an der Oberfläche verstärken kann. Bei dieser

---

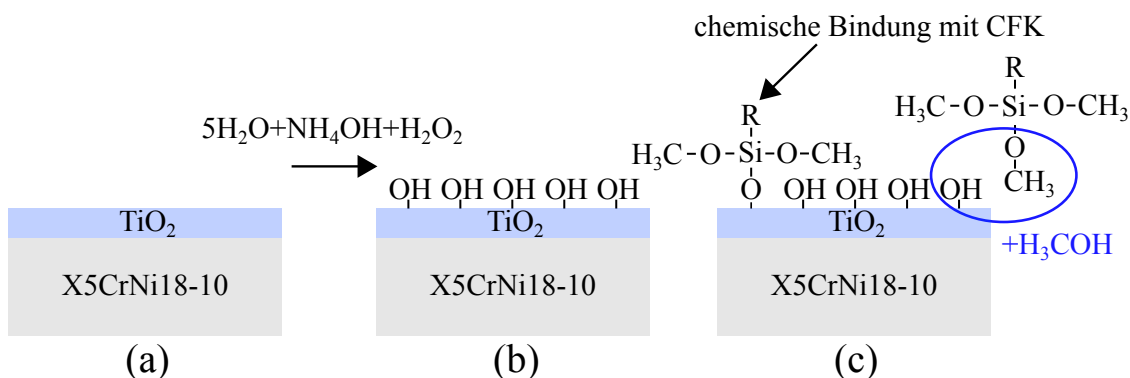
<sup>10</sup>Die Abkürzung „RCA“ steht für *Radio Corporation of America* und somit für den Namen der Firma, innerhalb derer dieses Verfahren entwickelt wurde.



Vorbehandlung wird der TiO<sub>2</sub>-beschichtete Stahl in eine Lösung aus Wasserstoffperoxid und wässriger Ammoniaklösung (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>OH + 5H<sub>2</sub>O) für 10 min bei 80°C gegeben. Die daraus resultierende OH-Terminierung der Oberfläche ist in Abb. 6.48 gezeigt.

Für die Silanisierung wurde das Silan 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan (*Dynasilan GLYMO*, Evonik Industries AG, kurz GLYMO) verwendet. Die Reaktion zu Silanol wurde durch Hydrolyse in Wasser mit verschiedenen Konzentrationen (0,5/1/2/5 und 10 vol.%) erreicht, dabei wurde die Lösung für 10 min in ein Ultraschallbad gegeben und der pH-Wert mittels Essigsäure auf pH 5 eingestellt. Die mit Silanen zu versehenden Beschichtungen wurden anschließend für 10 min in die Lösung gegeben, danach mit N<sub>2</sub> abgeblasen und für 10 min bei 110°C getrocknet.

Die optionale OH-Terminierung der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche sowie die Ankopplung von Silanol an die Titanhydroxide ist unter Abspaltung von Methanol in Abb. 6.48 gezeigt.



**Abb. 6.48:** Silanisierung einer TiO<sub>2</sub>-beschichteten X5CrNi18-10 Oberfläche mit 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan. Der Schritt (a)→(b) zeigt die im Text beschriebene, optionale OH-Terminierung. Die Ankopplung der Silane an die Titanhydroxide unter Abspaltung von Methanol (CH<sub>3</sub>OH) ist durch den Schritt (b)→(c) veranschaulicht.

### 6.3.4 Verbindungsfestigkeit

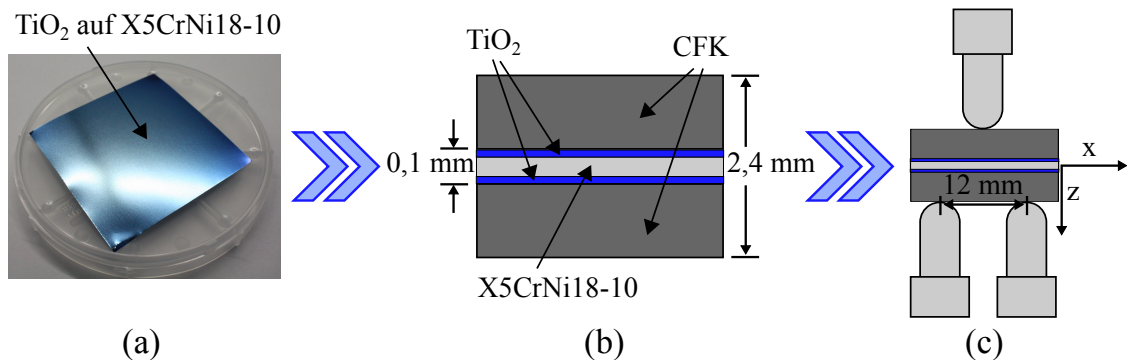
Für die Untersuchung der Verbindungsfestigkeit zwischen TiO<sub>2</sub>-besputterten X5CrNi18-10 Oberflächen und CFK wurde der Kennwert zur scheinbaren interlaminaren Scherkraft (engl. *apparent interlaminar shear strength*, ILSS) mittels Kurzbalkenbiegeversuche (engl. *short-beam shear test*, SBS) ermittelt<sup>11</sup>. Für die Tests mussten CFK-Metall Proben in „Sandwich-Struktur“ hergestellt werden. Dazu wurde zunächst eine 100 µm dicke, gewalz-

<sup>11</sup>Die Messungen sowie die Präparation der CFK-Metall Proben wurden von Herrn Andreas Monden durchgeführt, vielen Dank an dieser Stelle für die sehr gute Zusammenarbeit. Im Rahmen der Untersuchungen ist eine Veröffentlichung entstanden, auf die im weiteren Verlauf verwiesen wird [172].

te X5CrNi18-10 Folie auf die Abmessungen 70 mm x 70 mm zugeschnitten und anschließend beidseitig beschichtet bzw. mit den entsprechenden Behandlungen der Oberfläche versehen. Anschließend wurde die Folie mittig zwischen je fünf Schichten des Prepregs *Sigrafil* verpresst und bei 130 °C für 90 min ausgehärtet. Für die Kurzbalkenbiegeversuche wurden Proben mit den Abmessungen 20 mm x 10 mm x 2,4 mm zurecht geschnitten. Die „Sandwich-Struktur“ der Proben sowie das Prinzip der Messung sind in Abb. 6.49 gezeigt. Durch einen in z-Richtung beweglichen Stempel wird eine Kraft auf die Probe ausgeübt. Es erfolgt eine Aufzeichnung der Kraft-Weg Kurve, wobei durch das erste Abfallen der Kraft das Erstversagen identifiziert wird. Der ILSS-Kennwert errechnet sich durch die Relation:

$$\text{ILSS} = \frac{3}{4} \cdot \frac{F}{b \cdot h} \quad (6.2)$$

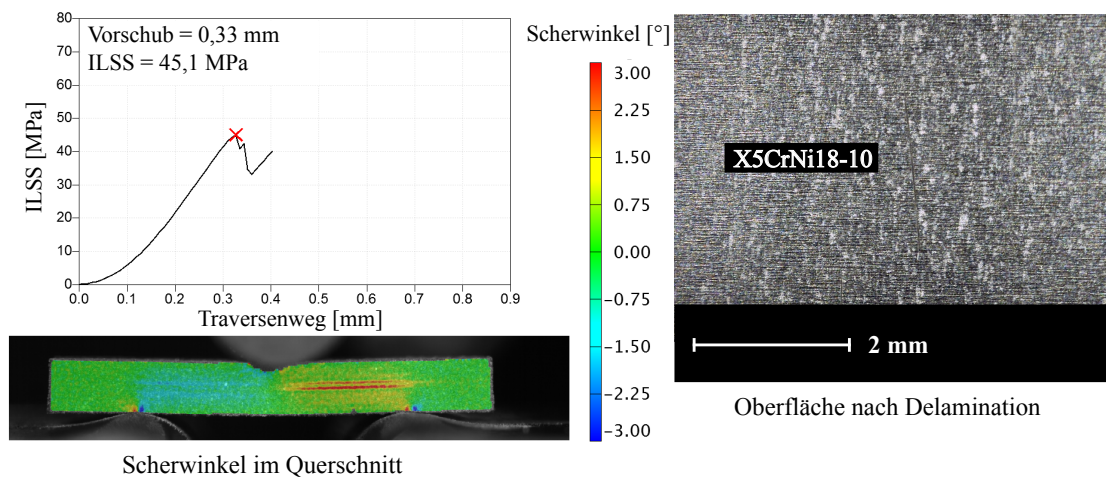
Dabei ist  $F$  die Kraft beim Erstversagen,  $b$  ist die Breite der Probe (10 mm) und  $h$  die Höhe (2,4 mm). Zusätzlich wird der Scherwinkel mittels optischem Verfahren (Digital Image Correlation) visualisiert. Nach der Messung wurde das Hybrid aufgetrennt und die Stahloberfläche mikroskopisch (Lichtmikroskopie, REM bzw. EDX) hinsichtlich der Art des Versagens untersucht.



**Abb. 6.49:** Probenpräparation und prinzipieller Aufbau des Kurzbalkenbiegeversuchs. Eine beidseitig beschichtete, 100 µm dicke X5CrNi18-10 Folie (a) wird mittig zwischen CFK-Laminaten eingebracht (b). Beim Kurzbalkenbiegeversuch (c) liegt das CFK-Metall Hybrid auf zwei definierten Auflagepunkten auf, während über einen in z-Richtung beweglichen Stempel (1 mm/min) eine Kraft auf die Probe ausgeübt wird. Es wird eine Kraft-Weg Kurve gemessen sowie auftretende Scherwinkel mittels optischen Verfahren lokal bestimmt. Der ILSS-Kennwert ist durch das Erstversagen, also dem ersten Abfall der Kraft gegeben.

#### 6.3.4.1 X5CrNi18-10 (nicht silanisiert)

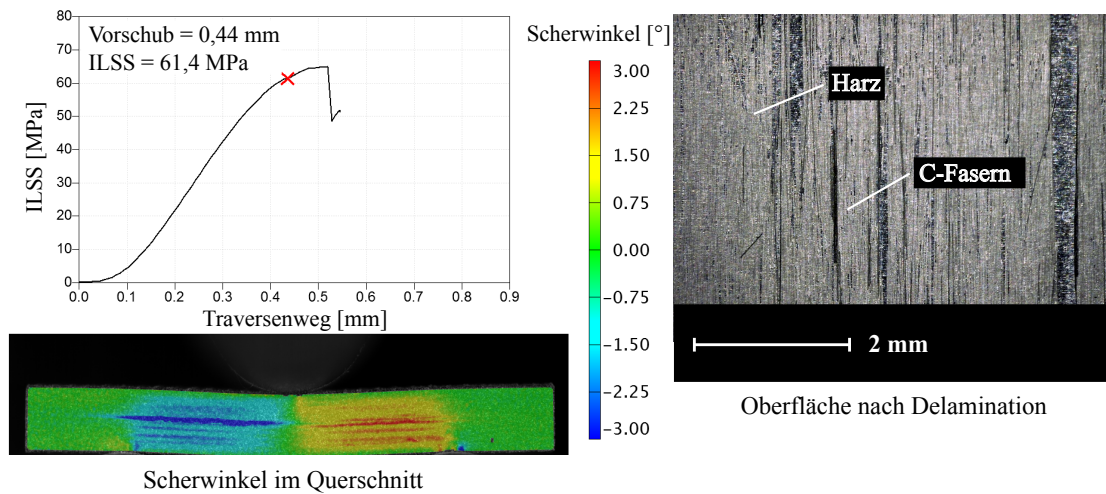
In Abb. 6.50 ist die Messung für eine nicht silanierte X5CrNi18-10 Referenzprobe mit zugehöriger, für die gesamte Oberfläche repräsentativer, lichtmikroskopischer Aufnahme gezeigt. Der Beginn von Delamination ist durch einen rapiden Abfall des ILSS-Werts erkennbar. Grundsätzlich gibt es zwei Arten von Delamination: Delamination an der Verbindungsstelle CFK-Metall (adhäsives Versagen) und Delamination innerhalb des CFKs (kohäsives Versagen). Für diese Probe wurde ein relativ niedriger ILSS-Kennwert von 45,1 MPa ermittelt. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zusammen mit EDX-Analysen zeigen, dass keine CFK-Reste in Form von Harz und C-Fasern auf der Stahloberfläche vorhanden sind. Das Versagen ist daher als rein adhäsiv zu beurteilen, die Verbindungsfestigkeit zwischen X5CrNi18-10 und CFK ist also sehr schwach.



**Abb. 6.50:** Verbindungsfestigkeit einer nicht silanierten X5CrNi18-10 Probe. Der Beginn der Delamination ist durch ein rotes Kreuz in der ILSS-Messkurve gekennzeichnet. Mikroskopische Untersuchungen der Stahloberfläche deuten auf adhäsives Versagen hin [172].

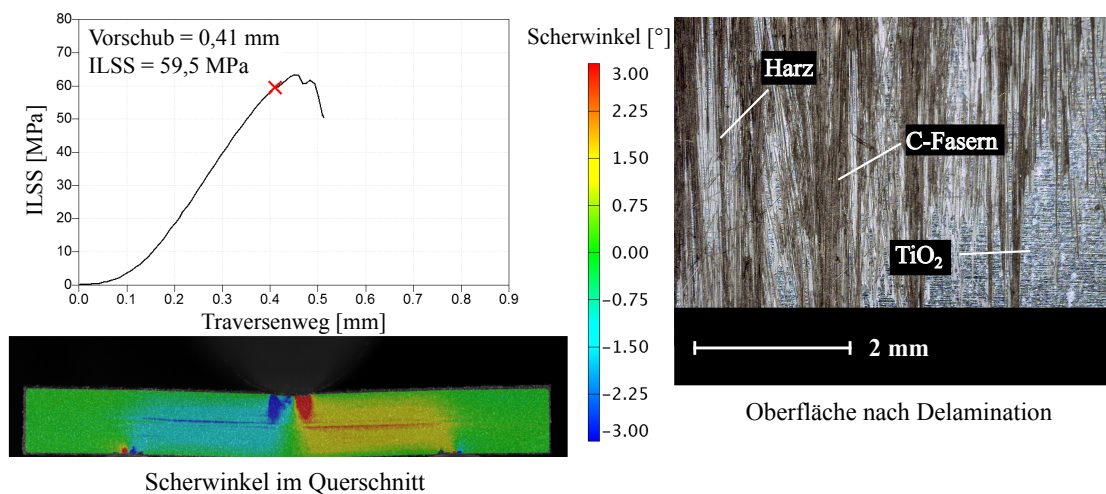
#### 6.3.4.2 X5CrNi18-10 (silanisiert)

Durch eine Silanisierung der Stahloberfläche lässt sich die Verbindungsfestigkeit zwischen CFK und Stahl signifikant steigern (ILSS 61,4 MPa bei 10 vol.% Silan). Gekennzeichnet durch einen sehr hohen Anteil an CFK-Resten auf der Stahloberfläche ist das Versagen hauptsächlich kohäsiv (Abb. 6.51).



**Abb. 6.51:** Verbindungsfestigkeit einer mit 10 vol.% silanisierten X5CrNi18-10 Oberfläche. Der Beginn der Delamination ist durch ein rotes Kreuz in der ILSS-Messkurve gekennzeichnet. Mikroskopische Untersuchungen der Stahloberfläche deuten auf hauptsächlich kohäsives Versagen hin [172].

#### 6.3.4.3 $\text{TiO}_2$ /X5CrNi18-10 (nicht silanisiert)

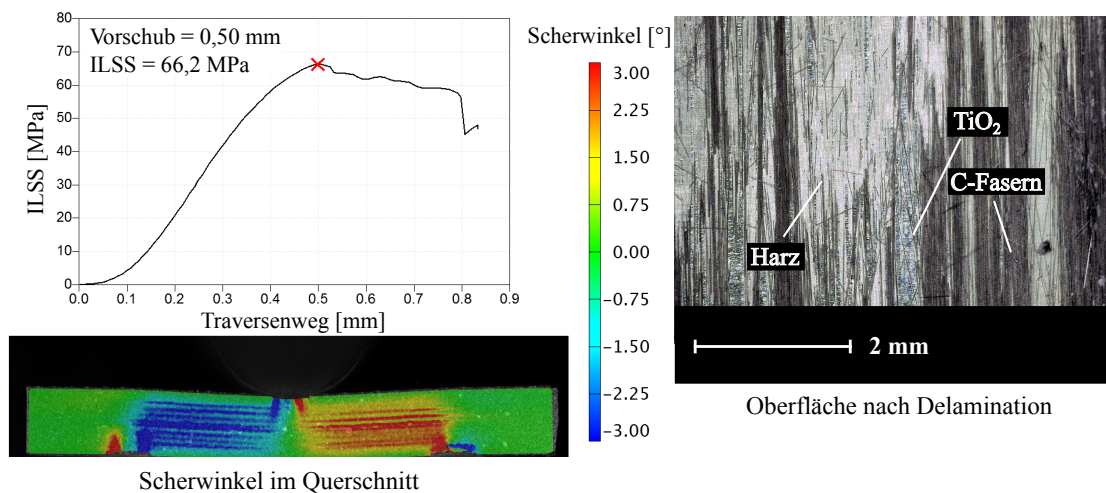


**Abb. 6.52:** Verbindungsfestigkeit einer mit 70 nm  $\text{TiO}_2$  besputterten X5CrNi18-10 Oberfläche. Der Beginn der Delamination ist durch ein rotes Kreuz in der ILSS-Messkurve gekennzeichnet. Mikroskopische Untersuchungen der beschichteten Stahloberfläche deuten auf hauptsächlich kohäsives Versagen hin [172]. Die extrem gute Haftung der  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung konnte mittels EDX-Analysen festgestellt werden

Die Verbindungsfestigkeit zwischen  $\text{TiO}_2$ -besputterten X5CrNi18-10 Oberflächen und

CFK ist als sehr gut einzustufen und erreicht einen ähnlichen Wert (ILSS 59,5 MPa) wie bei der Silanisierung von reinen X5CrNi18-10 Oberflächen (Abb. 6.52). Die Untersuchungen der beschichteten Oberflächen weisen wiederum auf hauptsächlich kohäsives Versagen hin. Zudem zeigen EDX-Analysen, dass die Festigkeit der TiO<sub>2</sub>-Beschichtung äußerst hoch ist, da an den Stellen adhäsiven Versagens die Beschichtung vollständig erhalten ist.

#### 6.3.4.4 TiO<sub>2</sub>/X5CrNi18-10 (silanisiert)



**Abb. 6.53:** Verbindungsfestigkeit einer mit 10 vol.% silanisierten, 70 nm TiO<sub>2</sub> besputterten X5CrNi18-10 Oberfläche. Der Beginn der Delamination ist durch ein rotes Kreuz in der ILSS-Messkurve gekennzeichnet. Mikroskopische Untersuchungen der beschichteten Stahloberfläche deuten auf kohäsives Versagen hin, die Werte der interlaminaren Scherkräfte sind vergleichbar mit denen reiner CFK Proben [172].

Durch zusätzliche Silanisierung kann die Verbindungsfestigkeit weiter gesteigert werden (ILSS 66,2 MPa bei 10 vol.% Silan, Abb. 6.53). Somit zeigen TiO<sub>2</sub>-Schichten eine hohe Reaktivität gegenüber den hydrolysierten Gruppen der Silane. Die Werte der interlaminaren Scherkräfte sind vergleichbar mit denen reiner CFK Proben [172].

In Tab. 6.9 sind die mittleren ILSS-Kennwerte (es wurden je drei Proben vermessen) verschiedener Oberflächenbehandlungen gezeigt. Bei denen mit „\*“ gekennzeichneten Proben erfolgte vor der Silanisierung die bereits erwähnte OH-Terminierung. Die Abhängigkeit der Verbindungsfestigkeit von der Silan-Konzentration wird anhand der X5CrNi18-10 Referenz deutlich. So bewirkt eine erhöhte Konzentration an Silanen eine Steigerung der Verbindungsfestigkeit. Durch eine vorangehende OH-Terminierung kann die Ver-

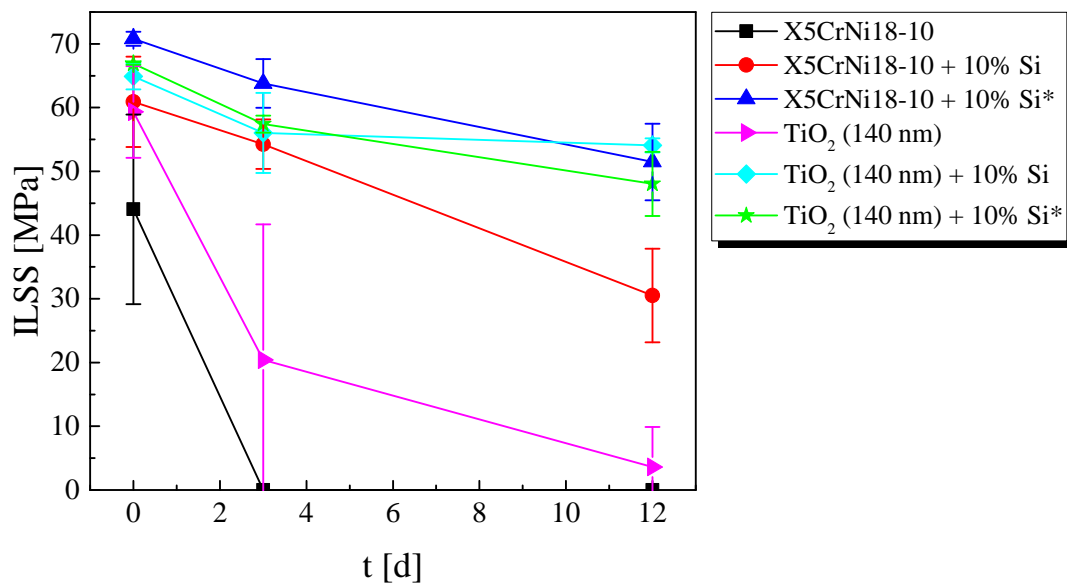
bindungsfestigkeit zusätzlich signifikant verbessert werden. So erreicht eine hydratisierte und mit 10 vol.% silanierte X5CrNi18-10 Oberfläche den höchsten ILSS-Kennwert (70,8 MPa). Auch wenn TiO<sub>2</sub>-besputterte X5CrNi18-10 Oberflächen einen im Vergleich zur reinen Stahloberfläche bedeutend höheren ILSS-Wert erreichen, so ist dennoch eine Silanisierung notwendig, um die Verbindungsfestigkeit derart zu erhöhen, dass sie mit reinem CFK vergleichbar ist. Die Steigerung der Verbindungsfestigkeit durch eine der Silanisierung vorangehende OH-Terminierung ist für TiO<sub>2</sub>-besputterte Oberflächen marginal. Auch lässt sich keine Abhängigkeit von der Schichtdicke feststellen.

Probe	Silan-Konzentration [vol.%]				
	0	1	2	5	10
X5CrNi18-10	41,3 ± 5,5	51,5 ± 5,6	51,9 ± 7,1	59,8 ± 8,9	60,9 ± 7,1
X5CrNi18-10*	-	-	-	-	70,8 ± 1,1
TiO <sub>2</sub> (70 nm)	53,0 ± 8,8	-	62,3 ± 4,5	66, ± 0,1	64,9 ± 2,0
TiO <sub>2</sub> (70 nm)*	-	-	-	-	66,0 ± 4,2
TiO <sub>2</sub> (140 nm)*	59,3 ± 7,2	-	-	-	66,9 ± 0,2
TiO <sub>2</sub> (210 nm)*	-	-	-	-	62,9 ± 3,6
TiO <sub>2</sub> (280 nm)*	-	-	-	-	67,1 ± 1,7
TiO <sub>2</sub> (350 nm)*	-	-	-	-	63,5 ± 3,5

**Tab. 6.9:** Gemittelte ILSS-Kennwerte verschiedener Oberflächenmodifikationen mit dazugehörigem mittleren Fehler. Bei denen mit „\*“ gekennzeichneten Proben erfolgte vor der Silanisierung eine OH-Terminierung der Oberfläche.

Die Medienbeständigkeit ausgewählter Oberflächenmodifikationen wurde untersucht, indem die CFK-Metall Hybride über mehrere Tage unter *Hot-Wet* Bedingungen in Wasserdampfatosphäre (85 °C 85 % r.F.) ausgelagert und anschließend mittels Kurzbalkenbiegeversuche vermessen wurden. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.54 dargestellt.

Es ist klar erkennbar, dass nur die silanierten Oberflächen eine signifikante Medienbeständigkeit aufzeigen. Im Falle der unbeschichteten X5CrNi18-10 Oberfläche kann eine zusätzlich zur Silanisierung durchgeführte OH-Terminierung der Oberfläche die Medienbeständigkeit weiter erhöhen. Bei den nicht silanierten Oberflächen tritt das vollständige Versagen bereits innerhalb der ersten drei Tage der Auslagerung ein.



**Abb. 6.54:** Medienbeständigkeit ausgewählter Oberflächenmodifikationen. Die Proben wurden über mehrere Tage unter Wasserdampf Atmosphäre (85 °C 85 % r.F.) ausgelagert. Eine signifikante Medienbeständigkeit ist nur für silanisierte Oberflächen zu erkennen. Bei denen mit „\*“ gekennzeichneten Proben erfolgte vor der Silanisierung eine OH-Terminierung der Oberfläche.



### 6.3.5 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Abschnitt wurde die Anwendbarkeit von  $\text{TiO}_2$ -modifizierten X5CrNi18-10 Oberflächen auf CFK-Metall Hybride untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die galvanische Korrosion bei X5CrNi18-10 in Kontakt mit CFK sowohl durch  $\text{TiO}_2$ -besputterte, als auch durch  $\text{TiO}_2$ -implantierte X5CrNi18-10 Oberflächen signifikant reduziert und somit praktisch unterbunden werden kann. Wieder zeigte sich, dass tendenziell dünnere Beschichtungen bessere Ergebnisse zeigen als dickere. Die Gründe dafür wurden im Abschnitt der  $\text{TiO}_2$ -gesputterten Schichten erläutert. Bei den  $\text{TiO}_2$ -implantierten Oberflächen konnte sogar eine erhebliche Reduktion des galvanischen Korrosionsstroms für Fluenzen unterhalb der, durch potentiodynamische Polarisationsmessungen bestimmten, Mindestfluenz festgestellt werden. Somit scheinen  $\text{TiO}_2$ -modifizierte Oberflächen zum Schutz von X5CrNi18-10 vor galvanischer Korrosion mit CFK geeignet.

Die Verbindungsfestigkeit zwischen X5CrNi18-10 und CFK konnte allein durch eine  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung gesteigert werden. Dies ist nicht auf eine durch den Beschichtungsprozess erhöhte Oberflächenrauheit zurückzuführen, da die Rauheit durch den der Beschichtung vorangehenden Plasma-Reinigungsschritt sogar etwas reduziert wurde (X5CrNi18-10:  $R_q = 225 \text{ nm}$ ,  $\text{TiO}_2$  (140 nm):  $R_q = 179 \text{ nm}$ ). Vielmehr unterstreicht dieses Ergebnis die gute Reaktivität von  $\text{TiO}_2$  mit dem Epoxidharz des CFK. Ob diese gute Reaktivität auf chemische oder mechanische Prozesse zurückzuführen ist, lässt sich anhand der durchgeführten Experimente und Analysen nicht klären. Denkbar wäre jedoch, dass eine verbesserte mechanische Verankerung durch die in Abschnitt 6.1.4.2 gezeigten, oberflächennahen Risse geschehen könnte. Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass diese Risse - auch wenn sie sehr fein sind (wenige nm) - mit dem für die Präparation verwendeten, auf Epoxidharz basierenden Kleber gefüllt sind. Über Silanverbindungen lässt sich generell die Verbindungsfestigkeit zwischen CFK und X5CrNi18-10 erhöhen. Auch bei  $\text{TiO}_2$ -Beschichtungen wurden durch eine Silanisierung äußerst gute Ergebnisse erzielt. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Festigkeit der gesputterten  $\text{TiO}_2$ -Beschichtungen zum Stahlsubstrat höher als die Verbindungsfestigkeit des CFK-Metall (beschichtet) Hybrids ist. Die Art des Versagens bei einer Delamination der Hybridverbindung ist also bei Verwendung eines  $\text{TiO}_2$ -beschichteten Metallfügepartners als kohäsiv einzuordnen.

Ein normalerweise für die Reinigung von Si-Wafern adaptiertes Verfahren wurde benutzt, um die Oberfläche von X5CrNi18-10 zu hydratisieren und so die Ankopplung von Silanen zu verbessern. Die Wirksamkeit dieser chemischen Vorbehandlung konnte deutlich gezeigt werden. Innerhalb von FORCiM<sup>3</sup>A durchgeführte (hier nicht gezeigte) Versuche zeigen, dass durch ein zusätzliches Aufrauen der Oberfläche des X5CrNi18-10 mittels



### 6.3 TiO<sub>2</sub>-beschichteter X5CrNi18-10 Edelstahl in Kontakt mit kohlenstofffaserverstärktem Kunststoff

---

z.B. Edelkorund-Strahlen die Verbindungsfestigkeit gegenüber CFK weiter erhöht werden kann.

Durch Versuche zur Medienbeständigkeit wurde deutlich, dass nur silanisierte Oberflächen eine signifikante Erhöhung der Medienbeständigkeit bewirken.



## Kapitel 7

# Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die generelle Eignung von gesputtertem und ionenstrahl-synthetisiertem Titandioxid als Korrosionsschutz für X5CrNi18-10 in chloridhaltigen Medien untersucht werden. Eine besonders anspruchsvolle Fragestellung ergab sich innerhalb des Projektverbundes FORCiM<sup>3</sup>A. Hier sollten CFK-Metall Hybridstrukturen für den Einsatz im Maschinen- und Anlagenbau realisiert werden. Erstmals sollte Titandioxid an der Grenzfläche CFK-Metall eingesetzt werden, um Kontaktkorrosion zu minimieren und die Verbindungsfestigkeit der Hybridstruktur zu steigern.

Zunächst wurde Titandioxid in verschiedenen Schichtdicken (9-350 nm) auf polierte X5CrNi18-10-Oberflächen mittels reaktivem RF-Sputtern abgeschieden und systematisch untersucht. Die elektrochemische Charakterisierung geschah dabei hauptsächlich durch potentiodynamische Polarisationsmessungen, Mott-Schottky Analyse, elektrochemische Impedanzspektroskopie sowie einer potentiostatischen Messmethode, durch die die Kontaktkorrosion zwischen dem beschichteten Stahl und CFK gemessen werden konnte. Als Elektrolyt wurde stets 0,5 M NaCl-Lösung verwendet. Strukturelle Untersuchungen wurden mittels AFM, REM und TEM durchgeführt.

Die Wirksamkeit dieser äußerst dünnen Titandioxid-Schichten als anodischer Korrosionsschutz für X5CrNi18-10 konnte durch eine signifikante Reduktion des Aktiv- und Passivstroms sowie der Inhibition von Lochfraß gezeigt werden. Der Einsatz dieser TiO<sub>2</sub>-Beschichtungen führte zu einer wesentlichen Verminderung von galvanischer Korrosion zwischen CFK und X5CrNi18-10. So wurde der zwischen Metall und CFK fließende galvanische Strom um einen Faktor 10<sup>4</sup> reduziert. Ab einer Mindestschichtdicke von 18 nm zeigen alle TiO<sub>2</sub>-Schichten einen gegenüber der Passivschicht von X5CrNi18-10 stark verbesserten Korrosionsschutz. Allerdings zeigte sich - entgegen der Erwartung -, dass der Korrosionsschutz mit zunehmender Schichtdicke abnimmt. Dieser Zusammenhang wurde

durch Messungen zum Aktiv- und Passivstrom und elektrischen Schichtwiderstand beobachtet. Für verschiedene Faktoren wie Oberflächenrauheit, Defektdichte und Schichtstruktur, die alle einen Einfluss auf das Korrosionsverhalten haben können, konnte eine klare Schichtdickenabhängigkeit aufgezeigt werden. Vergleichend mit einschlägiger Literatur, darin vorgeschlagenen Modellsystemen und Prinzipien wurden vor dem Hintergrund dieser Beobachtungen Wirkmechanismen diskutiert, um die experimentellen Resultate zum Korrosionsverhalten der Schichten zu beschreiben.

Die Photoaktivität der gesputterten  $\text{TiO}_2$ -Schichten und damit die prinzipielle Eignung als photokathodischer Korrosionsschutz wurde mittels Photostrom- und Potentialmessungen sowie Mott-Schottky Analysen unter UV-Beleuchtung verifiziert. Dabei wurde klar festgestellt, dass aufgrund der geringen Ladungsträgerbeweglichkeit innerhalb der  $\text{TiO}_2$ -Schichten für eine konkrete Anwendbarkeit entweder die Leitfähigkeit der Schichten erhöht werden, oder die Schichtdicke an die verwendete Lichtleistung/-Wellenlänge angepasst werden müsste.

Eine Erhöhung der Verbindungsgüte von CFK-Metall Grenzflächen konnte mittels gesputterter  $\text{TiO}_2$ -Schichten erstmalig realisiert werden. Galvanische Korrosion wurde erfolgreich unterdrückt und die Verbindungsfestigkeit maßgeblich erhöht. Die im Rahmen der Arbeit entwickelte Idee einer Kombination aus OH-Terminierung und Silanisierung der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche resultierte darüber hinaus in einer signifikanten Erhöhung der Medienbeständigkeit der Verbindung.

Im Hinblick auf das ionenstrahlsynthetisierte  $\text{TiO}_2$  wurde für die sequentielle stöchiometrische Implantation von Titan und Sauerstoff in X5CrNi18-10 ein weiterer Parameterbereich untersucht. Dabei konnte als maßgeblicher Einflussfaktor auf das Korrosionsverhalten die Implantationsdosis identifiziert werden. Ganz deutlich wurde die Existenz einer Minstdosis zwischen  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} (\text{Ti}^+)$  und  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} (\text{Ti}^+)$  nachgewiesen, ab der sich der Korrosionsschutz sprunghaft und signifikant verbessert. Diese Dosis ist verhältnismäßig gering und das errechnete Schichtdickenäquivalent von 3-15 nm unterstreicht die hohe Wirksamkeit von  $\text{TiO}_2$  als Korrosionsschutz von X5CrNi18-10 in chloridhaltigen Medien. Die galvanische Korrosion gegenüber CFK konnte in einem ähnlichen Ausmaß wie bei den gesputterten  $\text{TiO}_2$ -Schichten unterbunden werden.

---

Die vorliegende Arbeit konzentrierte sich auf die Untersuchung von Titandioxid als Korrosionsschutz von X5CrNi18-10 Stahl in chloridhaltigen Medien und die Optimierung der Grenzfläche von CFK-Metall Hybridstrukturen. Für die identifizierten Zusammenhänge zwischen Schichteigenschaften und elektrochemischer/mechanischer Performance wurden zwar zugrundeliegende Mechanismen vorgeschlagen und diskutiert, dennoch müssten für ein vollständiges Verständnis dieser Prozesse weitere Experimente durchgeführt werden, die aufgrund ihrer Komplexität den zeitlichen Rahmen dieser Arbeit gesprengt hätten. So könnte im Hinblick auf den photokathodischen Korrosionsschutz z.B. durch Langzeitexperimente an definiert beschädigten Schichten überprüft werden, bis zu welchem Beschädigungsgrad der generierte Photostrom für einen photokathodischen Korrosionsschutz ausreicht. Die Ergebnisse des Kurzbalkenbiegeversuchs, die auf die erhöhte Verbindungsfestigkeit hinweisen, könnten als Grundlage für fortführende mechanische Analysen dienen. Ein weiterer Anknüpfungspunkt an diese Arbeit wäre die gezielte Untersuchung der Korrelation zwischen den Schichteigenschaften und der Verbindungsfestigkeit der CFK-Metall Hybridstruktur.



# Literaturverzeichnis

- [1] United Nations. *Environmental risks and challenges of anthropogenic metals flows and cycles*. United Nations Pubns, 2014.
- [2] Günter Schmitt. Global needs for knowledge dissemination, research, and development in materials deterioration and corrosion control. *New York, NY: The World Corrosion Organization*, 2009.
- [3] George F. Hays. Now is the time. *Adv. Mater. Res*, 95:1–2, 2010.
- [4] McKinsey&Company. Lightweight, heavy impact: Studie. 2012.
- [5] Ralph Lässig, Martin Eisenhut, Arne Mathias, Rolf T. Schulte, Frank Peters, Thorsten Kühmann, Thomas Waldmann, and W. Begemann. Serienproduktion von hochfesten faserverbundbauteilen: Studie. *Perspektiven für den deutschen Maschinen- und Anlagenbau, Studie Roland Berger*, 2012.
- [6] Natalia Konchakova, Frank Balle, Ralf Müller, Paul Steinmann, Dietmar Eifler, and Franz Josef Barth. Numerical analysis of the mechanical behavior of lightweight metal-cfrp joints. *Advanced Engineering Materials*, 15(9):846–852, 2013.
- [7] C. Lauter, M. Frantz, J. P. Kohler, and T. Tröster. Crash tests of hybrid structures consisting of sheet metal and local cfrp reinforcements. In *15th European Conference on Composite Materials, Venedig*, volume 24, 2012.
- [8] Nikolai Kashaev, Volker Ventzke, Stefan Riekehr, Falk Dorn, and Manfred Horstmann. Assessment of alternative joining techniques for ti-6al-4v/cfrp hybrid joints regarding tensile and fatigue strength. *Materials & Design*, 81:73–81, 2015.
- [9] Kwang-Woon Jung, Yousuke Kawahito, and Seiji Katayama. Laser direct joining of cfrp to metal or engineering plastic. *Transactions of JWRI*, 42(2):5–8, 2013.

- [10] D. K. Shin, H. C. Kim, and J. J. Lee. Numerical analysis of the damage behavior of an aluminum/cfrp hybrid beam under three point bending. *Composites Part B: Engineering*, 56:397–407, 2014.
- [11] Geschichtlicher rückblick auf die entwicklung der stahlerzeugung bis 1870. In *Werkstoffkunde Stahl*, pages 3–7. Springer Berlin Heidelberg, 1984.
- [12] John Emsley. *Nature’s building blocks: an A-Z guide to the elements*. Oxford University Press, 2001.
- [13] Montelius Oscar. Wann begann die allgemeine verwendung des eisens? 5, 2009.
- [14] H. Preßlinger, E. M. Ruprechtsberger, and O. H. Urban. Stahlwerkstoffe in der kelten- und römerzeit – teil 1. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 152(5):146–150, 2007.
- [15] Volker Läßle. *Wärmebehandlung des Stahls: Grundlagen, Verfahren und Werkstoffe*. Europa Lehrmittel, 10 edition, 2010.
- [16] Robert Durrer. *Grundlagen der Eisengewinnung*. Verlag Francke AG, Bern, 1947.
- [17] Crude steel production 2014, 2014.
- [18] Tim Rekersdrees. Aufbau und prozessführung des lichtbogenofens unter besonderer berücksichtigung des schlackenmanagements, 2014.
- [19] Heinrich Oettel. *Metallografie*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 15 edition, 2011.
- [20] Wolfgang Weißbach. *Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*. Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 17 edition, 2010.
- [21] Hans Berns. *Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen*. Springer Berlin Heidelberg, 4 edition, 2008.
- [22] C.W. Wegst. *Stahlschlüssel 2001*. Stahlschlüssel Wegst, Marbach, 19 edition, 2001.
- [23] Patrik Schmuki. From bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 6(3):145–164, 2002.
- [24] C. M. Abreu, M. J. Cristóbal, R. Losada, X. R. Nóvoa, G. Pena, and M. C. Pérez. High frequency impedance spectroscopy study of passive films formed on aisi 316 stainless steel in alkaline medium. *Special issue in honour of Michel Keddam on the occasion of his retirement*, 572(2):335–345, 2004.



- [25] N. B. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, and Da Cunha Belo, M. The electronic structure of passive films formed on stainless steels. *Corrosion Science*, 37(11):1809–1822, 1995.
- [26] C.-O.A Olsson and D Landolt. Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth. *Electrochimica Acta*, 48(9):1093–1104, 2003.
- [27] S.-H Song and P. Xiao. An impedance spectroscopy study of oxide films formed during high temperature oxidation of an austenitic stainless steel. *Journal of Materials Science*, 38(3):499–506, 2003.
- [28] H. J. Heller, G. Herbsleb, F. Kleinfeld, and B. Pfeiffer. Der einfluss von martensit auf das korrosionsverhalten von 18 cr-10 ni-stahl. *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion*, 32(4):157–167, 1981.
- [29] Jogender Singh. Influence of deformation on the transformation of austenitic stainless steels: Journal of materials science. 20(9):3157–3166, 1985.
- [30] I. Altenberger, B. Scholtes, U. Martin, and H. Oettel. Cyclic deformation and near surface microstructures of shot peened or deep rolled austenitic stainless steel aisi 304. *Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing*, 264(1-2):1–16, 1999.
- [31] Carsten Müller-Bollenhagen. Verformungsinduzierte martensitbildung bei mehrstufiger umformung und deren nutzung zur optimierung der hcf- und vhf-eigenschaften von austenitischem edelstahlblech: Dissertation, 2011.
- [32] K. Elayaperumal, P. K. De, and J. Balachandra. Passivity of type 304 stainless steel—effect of plastic deformation. *Corrosion*, 28(7):269–273, 1972.
- [33] A. Barbucci, G. Cerisola, and P. L. Cabot. Effect of cold-working in the passive behavior of 304 stainless steel in sulfate media. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(12):B534, 2002.
- [34] L. Peguet, B. Malki, and B. Baroux. Effect of austenite stability on the pitting corrosion resistance of cold worked stainless steels. *Corrosion Science*, 51(3):493–498, 2009.
- [35] Xu Chunchun and Hu Gang. Effect of deformation-induced martensite on the pit propagation behavior of 304 stainless steel. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 51(6):381–388, 2004.

- [36] S. S.M. Tavares, D. Fruchart, and S. Miraglia. A magnetic study of the reversion of martensite  $\alpha'$  in a 304 stainless steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 307:311–317, 2000.
- [37] A. F. Padilha, R. L. Plaut, and P. R. Rios. Annealing of cold-worked austenitic stainless steels. *ISIJ International*, 43(2):135–143, 2003.
- [38] Mohd Warikh, Abd Rashid, Gakim Miron, Mohd Rosli Zulkifli, Mohd Asyad-di'Azam, and Mohd Abid. Formation of cr23c6 during the sensitization of aisi 304 stainless steel and its effect to pitting corrosion. *International Journal of Electrochemical Science (IJES)*, 7:9465–9477, 2012.
- [39] Akira Fujishima and Kenichi Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358):37–38, 1972.
- [40] Ulrike Diebold. *The surface science of titanium dioxide*, volume 48.2003,5/8 of *Surface science reports*. Elsevier, Amsterdam, 2003.
- [41] Michael Grätzel. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4(2):145–153, 2003.
- [42] D. S. Koktysh, X. Liang, B.-G. Yun, I. Pastoriza-Santos, R. L. Matts, M. Giersig, C. Serra-Rodríguez, L. M. Liz-Marzán, and N. A. Kotov. Biomaterials by design: Layer-by-layer assembled ion-selective and biocompatible films of tio2 nanoshells for neurochemical monitoring. *Advanced Functional Materials*, 12(4):255–265, 2002.
- [43] Ramji Karpagavalli, Anhong Zhou, Prithiviraj Chellamuthu, and Kytai Nguyen. Corrosion behavior and biocompatibility of nanostructured tio2 film on ti6al4v. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 83(4):1087–1095, 2007.
- [44] Amy L. Linsebigler, Guangquan. Lu, and John T. Yates. Photocatalysis on tio2 surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, 95(3):735–758, 1995.
- [45] Hao Feng Lu, Feng Li, Gang Liu, Zhi-Gang Chen, Da-Wei Wang, Hai-Tao Fang, Gao Qing Lu, Zhou Hua Jiang, and Hui-Ming Cheng. Amorphous tio(2) nanotube arrays for low-temperature oxygen sensors. *Nanotechnology*, 19(40):405504, 2008.
- [46] N. Padhy, Subhash Kamal, Ramesh Chandra, U. Kamachi Mudali, and Baldev Raj. Corrosion performance of tio2 coated type 304l stainless steel in nitric acid medium. *Surface and Coatings Technology*, 204(16–17):2782–2788, 2010.

- [47] G. X. Shen, Y. C. Chen, and C. J. Lin. Corrosion protection of 316 l stainless steel by a tio2 nanoparticle coating prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 489(1-2):130-136, 2005.
- [48] Adriana Vlasa, Simona Varvara, Aurel Pop, Caius Bulea, and Liana Maria Muresan. Electrodeposited zn-tio2 nanocomposite coatings and their corrosion behavior. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(8):1519-1527, 2010.
- [49] Hefeng Wang, Bin Tang, Xiuyan Li, and Yong Ma. Antibacterial properties and corrosion resistance of nitrogen-doped tio2 coatings on stainless steel. *Journal Of Materials Science & Technology*, 27(4):309-316, 2011.
- [50] Zaki Ahmad Faheemuddin Patel M. Shuja Khan Intesar Ahmed. A photo-cathodic protection system utilizing uv radiations. *International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS*, 11(01):197-202, 2011.
- [51] M.-J Zhou, N. Zhang, L. Zhang, and J.-H Yan. Photocathodic protection properties of tio2-v2o5 composite coatings, 2012.
- [52] Ya-Qi Hou, Da-Ming Zhuang, Gong Zhang, Ming Zhao, and Min-Sheng Wu. Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film. *Applied Surface Science*, 218(1-4):98-106, 2003.
- [53] Ronald Pagel. Laserpulsinduzierte deaggregation von tio2-nanopartikeln in wässriger suspension: Dissertation, 2006.
- [54] Bernhard Neumann. Entwicklung und untersuchung einer photoelektrochemischen membran für eine direkte wasserstoffgewinnung aus wässrigen elektrolyten: Dissertation, 2007.
- [55] M. Zweynert, H. Döring, Jürgen Garche, K. Enghardt, and K. Wiesener. Anwendung von magneli-phases des titandioxids in der elektrochemischen technologie. *Chemie Ingenieur Technik - CIT*, 70(7):827-841, 1998.
- [56] Martin Decker. Synthese ionenstrahlimplantierten titandioxids zur verbesserung der korrosionseigenschaften von edelstahl x5crni18-10: Diplomarbeit, 2014.
- [57] M. K. Nowotny, L. R. Sheppard, T. Bak, and J. Nowotny. Defect chemistry of titanium dioxide. application of defect engineering in processing of tio 2 -based photocatalysts †. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(14):5275-5300, 2008.

- [58] Sonny Bingham and Walid A. Daoud. Recent advances in making nano-sized tio 2 visible-light active through rare-earth metal doping, 2011.
- [59] Ferdinand Anne Kröger. *The chemistry of imperfect crystals*. North-Holland Amsterdam, 1973.
- [60] T. Bak, J. Nowotny, and M. K. Nowotny. Defect disorder of titanium dioxide. *The journal of physical chemistry. B*, 110(43):21560–21567, 2006.
- [61] TracyL. Thompson and Yates, JohnT., Jr. Tio2-based photocatalysis: Surface defects, oxygen and charge transfer. *Topics in Catalysis*, 35(3-4):197–210, 2005.
- [62] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, and F. Lévy. Electrical and optical properties of tio2 anatase thin films. *Journal of Applied Physics*, 75(4):2042, 1994.
- [63] Sven Soedergren, Anders Hagfeldt, Joergen Olsson, and Sten-Eric Lindquist. Theoretical models for the action spectrum and the current-voltage characteristics of microporous semiconductor films in photoelectrochemical cells. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(21):5552–5556, 1994.
- [64] P. Salvador. Hole diffusion length in n-tio2 single crystals and sintered electrodes: Photoelectrochemical determination and comparative analysis. *Journal of Applied Physics*, 55(8):2977, 1984.
- [65] Claudius Kormann, Detlef W. Bahnemann, and Michael R. Hoffmann. Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(18):5196–5201, 1988.
- [66] Verband der Keramischen Industrie e.V. Datenblatt titanoxid, 2015.
- [67] Robert Breckenridge and William Hosler. Electrical properties of titanium dioxide semiconductors. *Physical Review*, 91(4):793–802, 1953.
- [68] Yves Müller. Eigenschaften anodischer oxidschichten auf titan: Dissertation, 2002.
- [69] Caroline Elisabeth Sittig. Charakterisierung der oxidschichten auf titan und titanlegierungen sowie deren reaktion in kontakt mit biologisch relevanten modellösungen: Dissertation, 1998.
- [70] Jochen Winkler. *Titandioxid*. Die Technologie des Beschichtens. Vincentz, Hannover, 2003.

- [71] Rodney Boyer. *Materials properties handbook: titanium alloys*. ASM Internat., Materials Park and OH, 2. print edition, 1998.
- [72] Siva Rama Krishna, D. and Y. Sun. Effect of thermal oxidation conditions on tribological behaviour of titanium films on 316l stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 198(1-3):447–453, 2005.
- [73] A. Groysman. *Corrosion for everybody*. Springer, Dordrecht and New York, 2009.
- [74] Nestor Perez. *Electrochemistry and corrosion science*. Springer, 2004.
- [75] B. Ilschner and Robert F. Singer. *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik: Eigenschaften, Vorgänge, Technologien*. Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin, 5., neu bearbeitete aufl. edition, 2010.
- [76] Carl H. Hamann and Wolf Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 4., vollst. überarb. und aktualisierte aufl. edition, 2005.
- [77] Helmut Kaesche. *Die Korrosion der Metalle: Physikalisch-chemische Prinzipien und aktuelle Probleme*. Springer, Berlin, 3. aufl. edition, 1990.
- [78] Edward McCafferty. *Introduction to corrosion science*. Springer, 2010.
- [79] Cynthia G. Zoski. *Handbook of electrochemistry*. Elsevier, Amsterdam and Boston, 1st ed. edition, 2007.
- [80] Elsbeth Wendler-Kalsch and Hubert Gräfen. *Korrosionsschadenkunde*. Klassiker der Technik. Springer Vieweg, Berlin [u.a.], 1. aufl., nachdr edition, 2012.
- [81] J. Pan, C. Leygraf, D. Thierry, and A. M. Ektessabi. Corrosion resistance for biomaterial applications of tio2 films deposited on titanium and stainless steel by ion-beam-assisted sputtering. *Journal of Biomedical Materials Research*, 35 (1997):309–318, 1997.
- [82] Digby D. Macdonald. The point defect model for the passive state. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(12):3434–3449, 1992.
- [83] Per Kofstad. Defects and transport properties of metal oxides. *Oxidation of Metals*, 44(1-2):3–27, 1995.
- [84] Digby D. Macdonald. The history of the point defect model for the passive state: A brief review of film growth aspects. *Electrochimica Acta*, 56(4):1761–1772, 2011.

- [85] Zhonglin Jiang, Xin Dai, Truls Norby, and Hugh Middleton. Investigation of pitting resistance of titanium based on a modified point defect model. *Corrosion Science*, 53(2):815–821, 2011.
- [86] Nan Li, Ying Li, Shenggang Wang, and Fuhui Wang. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystallized bulk 304 stainless steel. *Electrochimica Acta*, 52(3):760–765, 2006.
- [87] Bumwook Roh. Defect properties of anodic oxide films on titanium and impact of oxygen vacancy on oxygen electrode reactions: Dissertation, 2007.
- [88] Adam Orendorz, Jens Wüsten, Christiane Ziegler, and Hubert Gnaser. Photoelectron spectroscopy of nanocrystalline anatase tio2 films. *Applied Surface Science*, 252(1):85–88, 2005.
- [89] H. Gräfen and D. Kuron. Lochkorrosion an nichtrostenden stählen. *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion*, 47(1):16–26, 1996.
- [90] H.-H. Strehblow. Nucleation and repassivation of corrosion pits for pitting on iron and nickel. *Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion*, 27(11):792–799, 1976.
- [91] Stefan Gossner. *Grundlagen der Elektronik: Halbleiter, Bauelemente und Schaltungen ; ein Lernbuch*. Elektronik. Shaker, Aachen, 7., erg. aufl. edition, 2008.
- [92] Chenming Hu. *Modern semiconductor devices for integrated circuits*. Prentice Hall, Upper Saddle River and N.J., 2010.
- [93] A. Modinos. Theory of thermionic emission. *Surface Science*, 115(3):469–500, 1982.
- [94] P. B. Pillai, Corpus Mendoza, A. N., De Souza, M. M., G. Bree, and D. Jeng. Extraction of schottky barrier at the f-doped sno2/tio2 interface in dye sensitized solar cells. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 6(1):013142, 2014.
- [95] Kerstin Simoneit. Untersuchung von ladungstransfermechanismen an galliumarsenid- und indiumphosphid-elektrolyt-grenzflächen mittels impedanz- und phasensensitiver photostrom-spektroskopie: Dissertation, 1999.
- [96] Dieter Wöhrle, Michael W. Tausch, and Wolf-Dieter Stohrer. *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

- [97] R. Fujisawa and S. Tsujikawa. Photo-protection of 304 stainless steel with tio2 coating, 1995.
- [98] Xiangqin Guo, Wei Liu, Lixin Cao, Ge Su, Hongmei Xu, and Binhao Liu. Graphene incorporated nanocrystalline tio2 films for the photocathodic protection of 304 stainless steel. *Applied Surface Science*, 283(0):498–504, 2013.
- [99] Juan Zhang, Rong-Gui Du, Ze-Quan Lin, Yan-Feng Zhu, Ya Guo, Hai-Qing Qi, Lu Xu, and Chang-Jian Lin. Highly efficient cdse/cds co-sensitized tio2 nanotube films for photocathodic protection of stainless steel, 2012.
- [100] Hyunwoong Park, Kyoo Young Kim, and Wonyong Choi. Photoelectrochemical approach for metal corrosion prevention using a semiconductor photoanode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(18):4775–4781, 2002.
- [101] Heiner Ryssel and Ingolf Ruge. *Ionenimplantation*. Teubner, Stuttgart, 1978.
- [102] Alexander Hartwig. Umwandlung von ultrahochmolekularem polyethylen in diamantähnlichen kohlenstoff für den medizinischen einsatz: Diplomarbeit, 2012.
- [103] David G. Enos and Louie L. Scribner. The potentiodynamic polarization scan: technical report 33, 1997.
- [104] Birch, J. R. and Burleigh, T. D. Oxides formed on titanium by polishing, etching, anodizing, or thermal oxidizing. *Corrosion*, 56(12):1233–1241, 2000.
- [105] Chi-Jen Chung, Ping-Yen Hsieh, Ching-Hung Hsiao, Hsin-I Lin, Adrian Leyland, Allan Matthews, and Ju-Liang He. Multifunctional arc ion plated tio2 photocatalytic coatings with improved wear and corrosion protection. *Surface and Coatings Technology*, 203(12):1689–1693, 2009.
- [106] Xing-zhao Ding, A. L. K. Tan, X. T. Zeng, C. Wang, T. Yue, and C. Q. Sun. Corrosion resistance of craln and tialn coatings deposited by lateral rotating cathode arc. *Thin Solid Films*, 516(16):5716–5720, 2008.
- [107] Cheng-Hsun Hsu, Chun-Ying Lee, and Chien-Chih Lee. Analysis on the corrosion behavior of dc53 tool steel coated by ti-al-c-n films via filtered cathodic arc deposition. *Thin Solid Films*, 517(17):5212–5215, 2009.
- [108] Wolfgang Schmickler and Margrit Lingner. *Grundlagen der Elektrochemie*. Vieweg Lehrbuch. Physikalische Chemie. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1996.

- [109] L. V. Taveira, A. A. Sagüés, J. M. Macak, and P. Schmuki. Impedance behavior of tio[sub 2] nanotubes formed by anodization in naf electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(6):C293, 2008.
- [110] Christoph Dauberschmidt. Untersuchungen zu den korrosionsmechanismen von stahlfasern in chloridhaltigem beton: Dissertation, 2006.
- [111] van de Krol, R. Mott-schottky analysis of nanometer-scale thin-film anatase tio[sub 2]. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(5):1723, 1997.
- [112] H. X. Guo, B. T. Lu, and J. L. Luo. Study on passivation and erosion-enhanced corrosion resistance by mott-schottky analysis. *Electrochimica Acta*, 52(3):1108–1116, 2006.
- [113] Cristina S. Enache, Joop Schoonman, and Roel van Krol. The photoresponse of iron- and carbon-doped tio2 (anatase) photoelectrodes. *Journal of Electroceramics*, 13(1-3):177–182, 2004.
- [114] Mark E. Orazem and Bernard Tribollet. *Electrochemical impedance spectroscopy*. The Electrochemical Society series. Wiley, Hoboken and N.J., 2008.
- [115] J-H. Wang, C. C. Su, and Z. Szklarska-Smialowska. Effects of cl – concentration and temperature on pitting of aisi 304 stainless steel. *Corrosion*, 44(10):732–737, 1988.
- [116] J. W. Oldfield and W. H. Sutton. New technique for predicting the performance of stainless steels in sea water and other chloride-containing environments. *British Corrosion Journal*, 15(1):31–34, 1980.
- [117] A. A. Seys, M. J. Brabers, and van Haute, A. A. Analysis of the influence of hydrogen on pitting corrosion and stress corrosion of austenitic stainless steel in chloride environment. *Corrosion*, 30(2):47–52, 1974.
- [118] Wang Liang. Surface modification of aisi 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding. *Applied Surface Science*, 211(1-4):308–314, 2003.
- [119] Yoshihisa Ohko, Shuichi Saitoh, Tetsu Tatsuma, and Akira Fujishima. Photoelectrochemical anticorrosion and self-cleaning effects of a tio2 coating for type 304 stainless steel. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(1):B24–B28, 2001.



- [120] X. B. Tian, S. C.H. Kwok, L. P. Wang, and P. K. Chu. Corrosion resistance of aisi304 stainless steel treated by hybrid elevated-temperature, low-voltage/high-voltage nitrogen plasma immersion ion implantation. *Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing*, 326(2):348–354, 2002.
- [121] Weiya Lai, Wenzhen Zhao, Feng Wang, Chengzhu Qi, and Jun Zhang. Eis study on passive films of aisi 304 stainless steel in oxygenous sulfuric acid solution. *Surface and Interface Analysis*, 41(6):531–539, 2009.
- [122] Nir Baram and Yair Ein-Eli. Electrochemical impedance spectroscopy of porous tio2 for photocatalytic applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(21):9781–9790, 2010.
- [123] G. I. Roberts. Capacitance energy level spectroscopy of deep-lying semiconductor impurities using schottky barriers. *Journal of Applied Physics*, 41(4):1767, 1970.
- [124] Teruhisa Ohno, Kojiro Tokieda, Suguru Higashida, and Michio Matsumura. Synergism between rutile and anatase tio2 particles in photocatalytic oxidation of naphthalene. *Applied Catalysis A: General*, 244(2):383–391, 2003.
- [125] P. Alexandrov, J. Koprinarova, and D. Todorov. Dielectric properties of tio2-films reactively sputtered from ti in an rf magnetron. *Vacuum*, 47(11):1333–1336, 1996.
- [126] K. Darowicki, S. Krakowiak, and P. Ślepski. Selection of measurement frequency in mott–schottky analysis of passive layer on nickel. *Electrode Processes Selection of papers from the International Conference 15-18 September 2004, Szczyrk, Poland*, 51(11):2204–2208, 2006.
- [127] E. C. Dutoit, van Meirhaeghe, R. L., F. Cardon, and W. P. Gomes. Investigation on the frequency-dependence of the impedance of the nearly ideally polarizable semiconductor electrodes cdse, cds and tio2. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 79(12):1206–1213, 1975.
- [128] Harry O. Finklea. The preparation of tio2 electrodes with minimum mott-schottky frequency dispersion. *Journal of The Electrochemical Society*, 129(9):2003, 1982.
- [129] G. Zhao, S. Utsumi, H. Kozuka, and T. Yoko. Photoelectrochemical properties of sol–gel-derived anatase and rutile tio2 films. *Journal of Materials Science*, 33(14):3655–3659, 1998.

- [130] S. Ningshen, U. Kamachi Mudali, V.K. Mittal, and H.S. Khatak. Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316ln stainless steels. *Corrosion Science*, 49(2):481–496, 2007.
- [131] Tetsu Tatsuma, Shuichi Saitoh, Yoshihisa Ohko, and Akira Fujishima. Tio 2 –wo 3 photoelectrochemical anticorrosion system with an energy storage ability. *Chemistry of Materials*, 13(9):2838–2842, 2001.
- [132] Aniekan Etor. Electrochemical measurement of crevice corrosion of type aisi 304 stainless steel: Masterarbeit, 2009.
- [133] A. L. Shluger, K. P. McKenna, P. V. Sushko, D. Munoz Ramo, and A. V. Kimmel. Modelling of electron and hole trapping in oxides. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 17(8):084004, 2009.
- [134] Thomas Stübinger. *Optische Modellierung und Charakterisierung von organischen Donor-Akzeptor-Solarzellen*. Perspektivenverl., Kösching, 2005.
- [135] W. Liu, Y.G. Wang, G. Su, L.X. Cao, M.L. Sun, X.Q. Guo, H.M. Xu, and R.J. Duan. The effect of incorporating carbon nanotubes in titania films used for the photocathode protection of 304 stainless steel. *Carbon*, 50(10):3641–3648, 2012.
- [136] Herbert B. Michaelson. The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics*, 48(11):4729, 1977.
- [137] Andriy Borodin and Michael Reichling. Characterizing tio2(110) surface states by their work function. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 13(34):15442–15447, 2011.
- [138] Hoda S. Hafez, Ibrahim S. Yahia, G. B. Sakr, M. S.A. Abdel-Mottaleb, and F. Yakuphanoglu. Extraction of the dssc parameters under dark and illumination conditions. *Advances in Materials and Corrosion*, 1(1):8–13, 2012.
- [139] Xiaomeng Wu, Yunhan Ling, Li Liu, and Zhaohui Huang. Enhanced photoelectrocatalytic degradation of methylene blue on smooth tio[sub 2] nanotube array and its impedance analysis. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(5):K65, 2009.
- [140] Y. Leprince-Wang and K. Yu-Zhang. Study of the growth morphology of tio2 thin films by afm and tem. *Surface and Coatings Technology*, 140(2):155–160, 2001.

- [141] Lisbeth R. Hilbert, Dorte Bagge-Ravn, John Kold, and Lone Gram. Influence of surface roughness of stainless steel on microbial adhesion and corrosion resistance. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52(3):175–185, 2003.
- [142] G. Chen, X. Wen, and N. Zhang. Corrosion resistance and ion dissolution of titanium with different surface microroughness. *Bio-medical materials and engineering*, 8(2):61–74, 1998.
- [143] K. Eufinger, E.N. Janssen, H. Poelman, D. Poelman, R. De Gryse, and G.B. Marin. The effect of argon pressure on the structural and photocatalytic characteristics of tio2 thin films deposited by d.c. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 515(2):425–429, 2006.
- [144] P Zeman and S Takabayashi. Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic tio2 films sputtered on unheated substrate. *Surface and Coatings Technology*, 153(1):93–99, 2002.
- [145] K.H.W. Seah, R. Thampuran, and S. H. Teoh. The influence of pore morphology on corrosion. *Corrosion Science*, 40(4-5):547–556, 1998.
- [146] S. Nagarajan and N. Rajendran. Surface characterisation and electrochemical behaviour of porous titanium dioxide coated 316l stainless steel for orthopaedic applications. *Applied Surface Science*, 255(7):3927–3932, 2009.
- [147] Sahar A. Fadl-Allah, Rabab M. El-Sherief, and Waheed A. Badawy. Electrochemical formation and characterization of porous titania (tio2) films on ti. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(10):1459–1466, 2008.
- [148] H. E. Swanson. *Standard X-ray diffraction powder patterns*. Washington D.C., 1969.
- [149] N. Boucherit, A. Hugot-Le Goff, S. Joiret, G. Beranger, and H. Chaudanson. Study of thin oxidation films on iron alloys by raman spectroscopy. *Thin Solid Films*, 174, Part 1(0):111–116, 1989.
- [150] Monika Hanesch. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. *Geophysical Journal International*, 177(3):941–948, 2009.
- [151] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, and R. de Gryse. Biaxial alignment in sputter deposited thin films. *Thin Solid Films*, 515(4):1229–1249, 2006.

- [152] S. Mahieu and D. Depla. Reactive sputter deposition of tin layers: modelling the growth by characterization of particle fluxes towards the substrate. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(5):053002, 2009.
- [153] S. Mahieu, P. Ghekiere, G. de Winter, D. Depla, R. de Gryse, O. I. Lebedev, and G. van Tendeloo. Influence of the ar/o<sub>2</sub> ratio on the growth and biaxial alignment of yttria stabilized zirconia layers during reactive unbalanced magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 484(1-2):18–25, 2005.
- [154] Yongfa Zhu, Li Zhang, Li Wang, Yan Fu, and Lili Cao. The preparation and chemical structure of tio<sub>2</sub> film photocatalysts supported on stainless steel substrates via the sol–gel method. *Journal of Materials Chemistry*, 11(7):1864–1868, 2001.
- [155] Chuan-yi Wang, Christoph Böttcher, Detlef W. Bahnemann, and Jürgen K. Dohrmann. A comparative study of nanometer sized fe(iii)-doped tio<sub>2</sub> photocatalysts: synthesis, characterization and activity. *Journal of Materials Chemistry*, 13(9):2322, 2003.
- [156] James F. Ziegler, Jochen P. Biersack, and Matthias D. Ziegler. *SRIM, the stopping and range of ions in matter*. Lulu. com, 2008.
- [157] Yu Zuo, Haitao Wang, and Jinping Xiong. The aspect ratio of surface grooves and metastable pitting of stainless steel. *Corrosion Science*, 44(1):25–35, 2002.
- [158] T. Hong and M. Nagumo. Effect of surface roughness on early stages of pitting corrosion of type 301 stainless steel. *Corrosion Science*, 39(9):1665–1672, 1997.
- [159] K. Sasaki and G.T. Burstein. The generation of surface roughness during slurry erosion-corrosion and its effect on the pitting potential. *Corrosion Science*, 38(12):2111–2120, 1996.
- [160] A. Hartwig, M. Decker, O. Klein, and H. Karl. Stoichiometric titanium dioxide ion implantation in aisi 304 stainless steel for corrosion protection. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, pages –, 2015.
- [161] J. F. Ziegler. *Ion implantation: Science and technology*. Academic Press, Boston, 2 edition, 1988.
- [162] J. Lopes, M. Freitas, D. Stefaniak, and P.P. Camanho. Inter-laminar shear stress in hybrid cfrp/austenitic steel. *Fracture and Structural Integrity*, 0(31):67–79, 2014.

- [163] Jing-Fen Chen, Evgeny V. Morozov, and Krishnakumar Shankar. Progressive failure analysis of perforated aluminium/cfrp fibre metal laminates using a combined elastoplastic damage model and including delamination effects. *Composite Structures*, 114(0):64–79, 2014.
- [164] Xianghu Tan, Jing Zhang, Jiguo Shan, Shanglu Yang, and Jialie Ren. Characteristics and formation mechanism of porosities in 5cfrp6 during laser joining of 5cfrp6 and steel. *Composites Part B: Engineering*, 70(0):35–43, 2015.
- [165] Holger Seidlitz, Lars Ulke-Winter, and Lothar Kroll. New joining technology for optimized metal/composite assemblies. *Journal of Engineering*, 2014:11, 2014.
- [166] M. Tavakkolizadeh and H. Saadatmanesh. Galvanic corrosion of carbon and steel in aggressive environments. *Journal Of Composites For Construction*, 5(3):200–210, 2001.
- [167] Z. Peng and X. Nie. Galvanic corrosion property of contacts between carbon fiber cloth materials and typical metal alloys in an aggressive environment. *Surface and Coatings Technology*, 215(0):85–89, 2013.
- [168] Edwin P. Plueddemann. Adhesion through silane coupling agents. *The Journal of Adhesion*, 2(3):184–201, 1970.
- [169] H. F. Wu, D. W. Dwight, and N. T. Huff. Effects of silane coupling agents on the interphase and performance of glass-fiber-reinforced polymer composites. *Composites Science and Technology*, 57(8):975–983, 1997.
- [170] W. Thiedmanu, F. C. Tolan, P. J. Pearce, and Morris, C. E. M. Silane coupling agents as adhesion promoters for aerospace structural film adhesives. *The Journal of Adhesion*, 22(3):197–210, 1987.
- [171] W. A. Cady. Rca clean replacement. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(6):2064, 1996.
- [172] A. Monden, M.G.R. Sause, A. Hartwig, C. Hammerl, H. Karl, and S. Horn. Evaluation of surface modified cfrp-metal hybrid laminates. *Euro Hybrid Materials and Structures*, 2014.



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich von Herzen bei all den Personen bedanken, die indirekt oder direkt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Im Speziellen bedanke ich mich bei:

- Prof. Dr. Helmut Karl für die Betreuung dieser Arbeit und die Diskussionsbereitschaft und Unterstützung bei wissenschaftlichen Fragen.
- Prof. Dr. Armin Reller für die Übernahme der Zweitbegutachtung und seine offenerzige und freundliche Art.
- Prof. Dr. Bernd Stritzker für die Aufnahme an seinen Lehrstuhl und die Möglichkeit zur Promotion.
- Andreas Monden für die äußerst gute Zusammenarbeit innerhalb des Projektes und das Besorgen der mechanischen Tests sowie für die Korrektur der Arbeit.
- Meinen Bürokollegen Michael Weigl und André Sartori für die tolle Stimmung und die unzähligen spaßigen Momente, aber auch für die aufbauenden Gespräche in Situationen, wo es nicht so gut lief. Herrn Michael Weigl möchte ich ganz besonders danken für seine äußerst kompetente wissenschaftliche und vor allem technische Unterstützung!
- Dr. Oliver Klein für die TEM-Untersuchungen und seinen großartigen Einsatz bei der schwierigen Präparation der Proben. Außerdem für die unterstützenden wissenschaftlichen Diskussionen.
- Meinen Kollegen Alfred Grieser und Thomas Kraus für die gegenseitige Motivation und die oft aufbauenden Gespräche.
- Wolfgang Reiber, Birgit Knoblich und Sybille Heidemeyer für die TEM-Präparation und sonstige technische und organisatorische Unterstützung.

- Wolfgang Brückner für die zuverlässige und oft sehr mühsame Implantation der Proben.
- Martin Wohlauser für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante der  $\text{TiO}_2$ -Schichten.
- Meinem Diplomanden Martin Decker für die äußerst gute Zusammenarbeit.
- Maria Fuso, Christine Schäfer, Bettina Schestak für die Unterstützung bei Verwaltungsfragen.
- Dem gesamten Lehrstuhl für Experimentalphysik IV für die tolle Arbeitsatmosphäre.
- Ganz besonderer Dank geht an Dr. Timo Körner. Nicht nur, dass er mir eine tolle Anschlussstelle geschaffen hat, sondern auch für seinen unermüdlichen Einsatz bei Problemen unterschiedlichster Natur. Sein ehrlicher Charakter und sein lebenslustiges Wesen waren mir oft eine große Hilfe. Es freut mich, auf ein kollegiales und freundschaftliches Verhältnis blicken zu können, das besser nicht sein könnte. Auch möchte ich mich für die Unterstützung bei der Korrektur der Arbeit bedanken.
- Christian Oblinger für das sehr gute Arbeitsklima im neuen Büro.
- Dem AMU-Team für die freundliche Aufnahme.
- Ein ganz herzlicher und besonderer Dank gilt meinen lieben Eltern und meinem Bruder, die mich immer unterstützt und mir unendliche Liebe und Geborgenheit gegeben haben!